

Valenzisomerisierungsreaktionen
in den Reihen $(\text{CR})_6$, $(\text{CR})_5\text{C}^+$ und $(\text{CR})_6\text{O}$

Steffen Andrae

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551923_0002

VALENZISOMERISIERUNGSRREAKTIONEN
IN DEN REIHEN $(\text{CR})_6$, $(\text{CR})_5\text{C}^+$ UND $(\text{CR})_6\text{O}$

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Steffen Andrae
aus
Burgstädt

1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.1975

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1971 bis Mai 1975 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Dr. Robert Weiß

durchgeführt.

Herrn Dr. R. Weiß danke ich für die zahlreichen Anregungen und hilfreichen Diskussionen sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Meinen Kollegen bin ich für ihr ständiges Bemühen um ein kameradschaftliches und anregendes Arbeitsklima dankbar.

Mein Dank gilt auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektrometrischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren.

Schließlich möchte ich noch Herrn Frank Jilek, Fräulein Angela Petzoldt und Fräulein Brita Willershausen für ihre wertvolle experimentelle Mitarbeit an der vorliegenden Dissertation Dank sagen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Allgemeiner Teil</u>	6
I. <u>(CR)₆-Verbindungen: Umlagerungen von Bicyclopropenylen</u> ..	6
I.1 <u>Bicyclopropenyl als Valenzisomeres des Benzols</u>	6
I.1.1 Einleitung	6
I.1.1.2 Topologische Zusammenhänge	6
I.1.1.3 Energetik	8
I.1.2 <u>Synthesen substituierter Tetraphenylbicyclopropenyle</u> ..	12
I.1.3 <u>Ag⁺-katalysierte Umlagerung von Tetraphenyl-</u> <u>3,3'-bicyclopropenylen</u>	17
I.1.3.1 Allgemeines	17
I.1.3.2 Experimentelles	19
I.1.3.2.1 Ag ⁺ -katalysierte Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen mit H- oder CH ₃ -Resten	19
I.1.3.2.1.1 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyle <u>10</u>	19
I.1.3.2.1.2 2,3,2',3'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyle <u>18</u>	28
I.1.3.2.2 Ag ⁺ -katalysierte Umlagerung von OCH ₃ -substituierten Bicyclopropenylen	29
I.1.3.2.2.1 Ag ⁺ -katalysierte Bicyclopropenylumlagerung	29
I.1.3.2.2.2 Die Entstehung des Spiro[2.3]hexa-1.4-diens <u>22</u>	34
I.1.3.2.3 Ag ⁺ -katalysierte Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen mit Akzeptorresten	37
I.1.3.3 Mechanistische Deutung der Ag ⁺ -katalysierten Umlagerung von Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenylen	38
I.1.3.3.1 Der Mechanismus	38
I.1.3.3.2 Einfluß der elektronischen Natur der Substituenten auf die Umlagerung	39

I.3.3.3	Einfluß der Substituenten auf die Produktverteilung der Umlagerung	41
I.3.3.3.1	Einfluß der Substituenten auf den Ort des Angriffs von Ag^+	41
I.3.3.3.2	Produktverteilung in Abhängigkeit von alternativen Brüchen der Cyclopropen- σ -Bindungen	43
I.3.3.3.3	Produktverteilung in Abhängigkeit von der Substitution der intermediären Cyclobutenylium-Zwischenstufe	45
I.3.3.4	Einfluß des Lösungsmittels auf die Umlagerung	48
I.3.4	<u>Ag^+-katalysierte Aromatisierung von 2,3,5,6-Tetra- phenyldewarbenzolen</u>	50
I.3.4.1	Experimentelles	50
I.3.4.1.1	Ag^+ -katalysierte Umlagerung vor <u>10a</u> und <u>10c</u> bei erhöhten Temperaturen	50
I.3.4.1.2	Ag^+ -katalysierte Aromatisierung von Dewarbenzolen	51
I.3.4.2	Zum Mechanismus der Ag^+ -katalysierten Aromatisierung ..	54
I.3.5	<u>Zur katalytischen Rolle des Ag^+-Ions</u>	58
I.3.5.1	Die Ag^+ -katalysierte Bicyclopropenylumlagerung als "bond switching"-Reaktion	58
I.3.5.2	Allgemeine Überlegungen	59
I.3.5.2.1	Die Ag^+ -katalysierte Öffnung von Cyclopropenen	59
I.3.5.2.2	Zur Energie von β -Ag-Carbeniumionen	61
I.3.5.2.3	Schlußfolgerungen	64
I.3.5.3	Ein mechanistisches Modell	65
I.3.5.3.1	Andere mechanistische Vorschläge	65
I.3.5.3.2	Die Steuerung von Umlagerungen unter Ag^+ -Katalyse	66
I.3.5.4	Ag^+ -Katalyse und verbotene Grundzustandsreaktionen	66
I.3.5.5	Die Steuerungsfunktion von Ag^+ bei der Umlagerung von Bicyclopropenylen	69

	Seite
I.3.6	Zusammenfassung von Kapitel I.3 72
I.4	<u>Die thermische Umlagerung von 1,2,1',2'-Tetraphenyl- 3,3'-bicyclopropenyl</u> 74
I.4.1	Einleitung 74
I.4.2	Vergleich von thermischer und Ag^+ -katalysierter Bicyclopropenylumlagerung 74
I.4.3	Zum Auftreten von Dewarbenzolz Zwischenstufen 77
I.4.3.1	Allgemeines 77
I.4.3.2	Einschränkungen früherer Schlüsse 77
I.4.3.2.1	Zum Nachweis des Dewarbenzols <u>12e</u> 77
I.4.3.2.2	Hinweise auf einen komplexen Umlagerungsverlauf 79
I.4.3.2.3	Hinweise auf Dewarbenzolz Zwischenstufen 80
I.4.3.2.4	Die Bicyclopropenylumlagerung und das Problem der Öffnung von Cyclopropenen 80
I.4.4	Die thermische Umlagerung des Dimethylbicyclo- propenyls <u>10g</u> 83
I.4.4.1	Einleitung 83
I.4.4.2	Kinetik der thermischen Aromatisierung 83
I.4.4.3	Die Aktivierungsparameter der thermischen Umlagerung . 87
I.4.4.4	Deutung der experimentellen Befunde 88
I.4.4.4.1	Cope-Umlagerung und Dewarbenzol-Zwischenstufen 88
I.4.4.4.2	Mechanistische Alternativen 90
I.4.5	Zusammenfassung von Kapitel I.4 93
II	<u>(CR)₅C⁺-Verbindungen: Die Umlagerung des Cyclo- propenylcyclopropenyl-Kations</u> 94
II.1	Allgemeines 94
II.2	Herstellung von Tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-dienen .. 95
II.3	Umlagerung des Kations <u>16a</u> in aromatischen Lösungs- mitteln 98

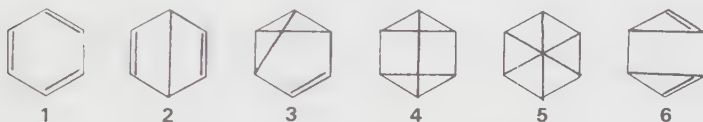
	Seite
II.3.1	Allgemeines 98
II.3.2	Umlagerung von <u>16a</u> in Dimethylanilin 98
II.3.3	Umlagerung von <u>16a</u> in Anisol, Toluol und Benzol 102
II.3.4	Umlagerung von <u>16a</u> in Nitrobenzol 105
II.4	Produkte mehrstufiger Umlagerungsreaktionen 108
II.4.1	Oxidationsreaktionen des Spiro[2.3]hexa-1.4-dien- Systems 108
II.4.2	Die Entstehung der Spiro[cyclopropen-3,1'- (1',4'-dihydronaphthaline)] 110
II.4.3	Die Umlagerung von <u>16a</u> in Acetonitril 111
II.5	Cycloadditionen an Spiro[2.3]hexa-1.4-diene 112
II.6	Zusammenfassung von Kapitel II 116
III	<u>(CR)₆O-Verbindungen: Umlagerungsreaktionen des</u> <u>3,3'-Bis-(1.2-diphenylcyclopropenyl)-äthers</u> 116
III.1	Allgemeines 116
III.2	<u>Ag⁺-katalysierte Umlagerung des Äthers <u>45</u></u> 121
III.2.1	Experimentelles 121
III.2.2	Zum Mechanismus der Ag ⁺ -katalysierten Umlagerung von <u>45</u> und <u>49</u> 123
III.2.2.1	Der Umlagerungsteilschritt I 123
III.2.2.1.1	Umlagerungsvariante a 124
III.2.2.1.2	Umlagerungsvariante b 125
III.2.2.1.3	Mechanistisch signifikante Beobachtungen 126
III.2.2.2	Der Umlagerungsteilschritt II 127
III.3	<u>Thermische Umlagerungen</u> 129
III.3.1	Die thermische Umlagerung des Aldehyds <u>49</u> 129
III.3.2	Die thermische Umlagerung des Oxabicyclo[3.2.0]- hepta-3,6-diens <u>50</u> und Nachweis der Claisen-Umlage- rung für Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-diene 131

	Seite
III.3.2.1	Thermische Umlagerung von <u>50</u> 131
III.3.2.2	Hydrierung von <u>50</u> und Nachweis der Claisen- Umlagerung in den Massenspektren von <u>50</u> und <u>56</u> 133
III.3.2.3	Umlagerung von <u>50</u> in Gegenwart von AgClO_4 136
III.3.2.4	Zusammenfassung 136
III.3.3	Thermische Umlagerung des Äthers <u>45</u> 137
III.3.4	Zusammenfassung von Kapitel III 139
C	<u>Experimenteller Teil</u> 140
D	<u>Zusammenfassung</u> 167
E	<u>Literaturverzeichnis</u> 169

A. Einleitung und
Aufgabenstellung

Valenzisomere sind Verbindungen, die durch Reorganisation von σ - und π -Elektronen ineinander überführbar sind, ohne daß dabei Wanderungen von Atomen oder Atomgruppen auftreten¹⁾.

Gemäß dieser Definition sind von den Verbindungen der Zusammensetzung C_6H_6 diejenigen Valenzisomere des Benzols, die sich nur aus Methineinheiten aufbauen und sich durch die Formel $(CH)_6$ beschreiben lassen. Die folgenden Formelbilder illustrieren die Möglichkeiten, sechs (CH) -Gruppen zu kombinieren²⁾.



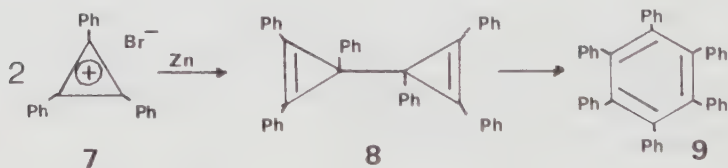
Die obigen Strukturen 1 bis 6 bilden den vollständigen Satz der $(CH)_6$ -Valenzisomeren. Von diesen Strukturen wurden ursprünglich³⁾ 1 bis 5 als alternative Beschreibungen für Benzol bzw. als planare Rechenstrukturen zur Beschreibung seines elektronischen Zustands diskutiert. Die diesen Strukturen entsprechenden realen Moleküle sind aber dreidimensional gebaut und werden besser durch die folgenden Formelbilder wiedergegeben:



Neben dem Benzol 1 handelt es sich bei den Verbindungen dieser Reihe um Dewarbenzol (Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien) 2, Benzvalen (Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en) 3, Prisman ("Ladenburg-Benzol", Tetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan) 4, das sogenannte Möbiusstrip²⁾ ("Claus-Benzol", Tetracyclo[2.2.0.0^{2,5}.0^{3,6}]hexan) 5 und Bicyclopropenyl 6.

Von diesen Verbindungen ist 5 ein hypothetisches Molekül, das zwar die Kriterien für ein Valenzisomeres des Benzols erfüllt, für das aber theoretische Überlegungen voraussagen, daß es in obiger Form nicht stabil sein kann⁴⁾. 5 wird im weiteren nicht mehr erwähnt. Von den Verbindungen 2, 3, 4 und 6 sind in den letzten 15 Jahren zahlreiche substituierte Vertreter bekannt geworden⁵⁾, von 2⁶⁾, 3⁷⁾ und 4⁸⁾ konnten auch die Grundkörper synthetisiert werden. Der Grundkörper 6 ist noch unbekannt. Andererseits war gerade 6 das erste von allen Valenzisomeren des Benzols, das in substituierter Form zugänglich wurde.

R.Breslow und P.Gal⁹⁾ fanden 1959 bei dem Versuch, das Triphenylcyclopropenyl-Kation 7 mit Zink zum entsprechenden Radikal zu reduzieren, das Dimere des erwünschten Radikals, ein hexaphenylsubstituiertes Bicyclopropenyl 8. Außerdem beobachteten sie eine glatte Umlagerung von 8 in Hexaphenylbenzol 9 beim Erhitzen oder bei Bestrahlung:

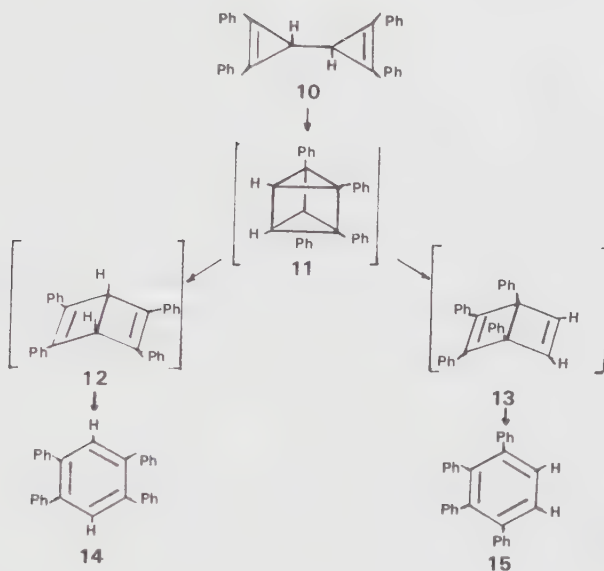


Zur Prüfung der von ihnen als mechanistische Alternativen für die Isomerisierung 8 → 9 in Erwägung gezogenen Reaktionswege^{10,11)} untersuchten R.Breslow und Mitarbeiter das Verhalten weiterer substituierter Vertreter von 6 bei Thermolyse und Photolyse. Stets erhielten sie Benzole als Endprodukte.

Im Falle der Thermolyse von 10 waren die Endprodukte die Benzole 14 und 15 im Verhältnis 10/1. Um diese Beobachtung erklären zu können, formulierten die Autoren folgendes Umlagerungsschema für die thermi-

sche Isomerisierung von Bicyclopropenylen zu Benzolen (Schema I)^{10, 11)}.

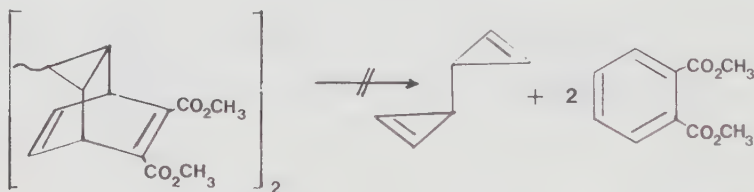
Schema I



Wie aus Schema I ersichtlich ist, werden für die thermische Umwandlung von 10 in die Benzole 14 und 15 mit 11 sowie 12 und 13 Derivate der Benzolvalenzisomeren Prisman 4 und Dewarbenzol 2 als Zwischenstufen der Umlagerung postuliert. Nicht zuletzt wegen dieser Zwischenstufen fand die Arbeit großes Interesse und wurde in der Folgezeit im Zusammenhang mit den Valenzisomeren des Benzols immer wieder zitiert^{5a-c, 12, 13)}.

Aufgrund von neueren Erkenntnissen wurde aber auch Kritik an diesem mechanistischen Vorschlag laut^{5b)}.

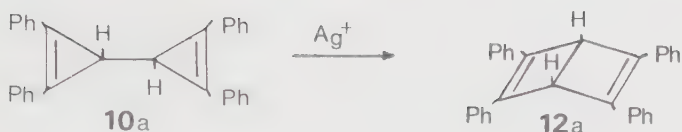
- Die Bildung des Prismans 11 im einleitenden Schritt der Umlagerung von 10 ist eine nach den Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁴⁾ thermisch verbotene $[\pi^2_s + \pi^2_s]$ Cycloaddition, die wahrscheinlich auch noch mit einer Zunahme an Spannungsenergie belastet ist.
- Untersuchungen an Hexamethylprisman zeigten, daß Prismane bevorzugt über Benzvalenzzwischenstufen aromatisieren¹⁵⁾. Für die Umlagerung von 11 würde demzufolge nicht 14 als Hauptprodukt erwartet. Erst 1970 erschienen wieder Beiträge zur Chemie des Bicyclopropenyls in der Literatur. G.H.Wahl, Jr. und K.Weiss versuchten, Bicyclopropenyl 6 durch Retro-Diels-Alder-Reaktion des Bisaddukts von Acetylendicarbonsäuremethylester an Ditrityl zu erzeugen¹⁶⁾. Die Reaktion lieferte weder 6 noch andere Verbindungen der $(CH)_6$ -Reihe.



Folgenreicher waren zwei andere Arbeiten, die die Bicyclopropenylchemie wieder aufgriffen und auch das Problem der thermischen Umlagerung von neuem zur Diskussion stellten.

1971 veröffentlichten W.H. de Wolf, W.Stol, I.J.Landheer und F.Bickelhaupt mit der Synthese von 3,3'-Dimethylbicyclopropenyl die erste ihrer Arbeiten zu Synthesen und Umlagerungsreaktionen von 3,3'-Dialkylbicyclopropenyl¹⁷⁾.

Ebenfalls 1971 erschien die erste Veröffentlichung zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen von R.Weiß und C.Schlierf¹⁸⁾. Sie hatten gefunden, daß sich das Tetraphenylbicyclopropenyl 10a in Gegenwart von Ag^+ umlagern läßt und identifizierten das Hauptprodukt der Reaktion als das Dewarbenzol 12a¹⁸⁾.



Das Ziel der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation war, diese Ag^+ -katalysierte Umlagerung hinsichtlich ihres mechanistischen Ablaufs zu klären und in ihrer Anwendungsbreite abzugrenzen.

Außerdem sollten parallel dazu neues experimentelles Material zur thermischen Umlagerung von Bicyclopropenylen gesammelt und daraus Alternativvorstellungen zum mechanistischen Vorschlag von R. Breslow^{10,11)} entwickelt und eventuell getestet werden. Nicht zuletzt hatte die Arbeit noch einen synthetischen Aspekt. Es sollte ganz allgemein untersucht werden, inwieweit in Analogie zur Umlagerung von Bicyclopropenylen auch anderweitig nur schwer zugängliche Valenzisomere energiereicher Systeme erhalten werden können. Im Zusammenhang mit dieser allgemeiner gefaßter Problemstellung wurden auch Ag^+ -katalysierte und thermische Umlagerungsreaktionen von verwandten Molekülen bearbeitet.

B. Allgemeiner Teil

I. (CH)₆-Verbindungen: Umlagerungen von Bicyclopropenylen

I.1 Bicyclopropenyl als Valenzisomeres des Benzols

I.1.1 Einleitung

Obwohl in den Arbeiten von R. Breslow^{9,10,11)} eine enge strukturelle und reaktive Beziehung zwischen Bicyclopropenyl und den anderen Vertretern der (CH)₆-Reihe hergestellt worden war, wurden in der Folgezeit in den meisten Arbeiten über Valenzisomere des Benzols nur die Verbindungen 1 bis 4 als solche diskutiert. Neben dem Fehlen eines historischen Anknüpfungspunktes von 6 an das Benzolproblem ist eine gewisse Sonderstellung von 6 unter den (CH)₆-Verbindungen auch unter topologischen und energetischen Gesichtspunkten feststellbar.

I.1.2 Topologische Zusammenhänge

Im Bicyclopropenyl ist die einzige Möglichkeit verwirklicht, 6 Methineinheiten zu einem Molekül zu kombinieren, ohne daß dadurch ein geschlossener Sechsring entsteht, sondern ein System zweier aneinander gebundener Monocyclen.

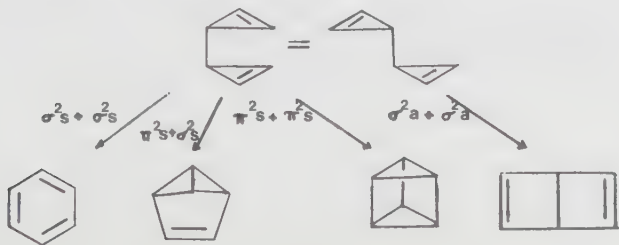
Diese beiden voneinander vergleichsweise unabhängigen Untereinheiten haben zur Folge, daß 6 neben Reaktionen, die es als Gesamtsystem eingeht, auch Reaktionen zeigen kann, die völlig denen entsprechen, die für einfache Cyclopropenverbindungen beobachtet werden können. Dadurch wird für Bicyclopropenyl 6 eine Betrachtungsweise nahegelegt, in der 6 als reine Cyclopropenverbindung erscheint und seine Zugehörigkeit zur Reihe der (CH)₆-Valenzisomeren konnte lange unbemerkt bleiben.

Eine systematische Betrachtung zeigt aber ganz klar, daß für 6

genau wie für die anderen $(\text{CH})_6$ -Verbindungen 2, 3 und 4 enge strukturelle Beziehungen zum Benzol bestehen, die nur durch die konformative Beweglichkeit des Moleküls infolge der zu keinem Ringsystem gehörenden σ -Bindung verwischt werden.

Untersucht man nämlich die von Benzol zu den anderen Verbindungen der $(\text{CH})_6$ -Reihe führenden Reaktionen, so sieht man, daß für die Bildung von 6 genau wie für die von 2, 3 und 4 ein einstufiger electrocyclischer Prozeß formuliert werden kann. Die Sonderstellung von 6 äußert sich darin, daß die Umwandlungen von Benzol in die Verbindungen 2, 3 und 4 unter ausschließlicher Beteiligung der π -Elektronen des Benzols formuliert werden können, während die Umwandlung von Benzol 1 in Bicyclopropenyl 6 die Beteiligung der Elektronen einer σ -Bindung erfordert.

Macht man Benzol unter den Verbindungen der $(\text{CH})_6$ -Reihe nicht zum Bezugspunkt, so verschwindet die Sonderstellung von 6 innerhalb dieser Reihe völlig. Für die Umwandlung von 6 in jedes der anderen Valenzisomeren kann eine pericyclische Reaktion formuliert werden, an der nur die Elektronen von jeweils zwei Bindungen beteiligt sind. Und wie sich die Existenzfähigkeit von Dewarbenzol 2 und Prisman 4 darauf gründet, daß die zur Umwandlung in Benzol oder andere energieärmere Isomere nötigen Reaktionen entweder hinsichtlich des notwendigen sterischen Ablaufs oder überhaupt verboten sind¹⁴⁾, leitet sich auch die Existenzfähigkeit von Bicyclopropenyl 6 aus der Tatsache ab, daß alle denkbaren Valenzisomerisierungsreaktionen symmetrieverboten sind.



I.1.3 Energetik

Während sich sowohl experimentelle^{15,19,20)} wie theoretische²¹⁾ Arbeiten dem Problem der Bildungswärmen und Spannungsenergien von Dewarbenzol 2, Benzvalen 3 und Prisman 4 widmeten und für diese Verbindungen thermochemische Daten zugänglich machten, fehlen solche Untersuchungen für Bicyclopropenyl 6. Erst in allerletzter Zeit wurde 6 bei einer theoretischen Arbeit mitberücksichtigt²²⁾.

In drei experimentellen Untersuchungen wurden thermische Umlagerungen von Valenzisomeren des Benzols kalorimetrisch verfolgt. J.F.M.Oth¹⁵⁾ sowie W.Adam und J.C.Chang¹⁹⁾ bearbeiteten die Umlagerungen der hexamethylsubstituierten Vertreter von 2 und 4, D.M.Lemal und L.H.Dunlap, Jr.²⁰⁾ die Umlagerungen der hexa(trifluormethyl)substituierten Vertreter von 2, 3 und 4. Die dabei ermittelten Isomerisierungsenthalpien sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Isomerisierungsenthalpien der Valenzisomeren des Benzols

Gerüst - umwandlung	Isomerisierungsenthalpien $-\Delta H_{\text{isom}}$ (kcal/mol)		
	Lit. 14) (CCH ₃) ₆	Lit. 15) (CCF ₃) ₆	
4 → 3		10.0 ^{a)}	24.6
4 → 2	31.7	26.3	31.0
4 → 1	91.2	82.5	59.0
3 → 2		16.0 ^{a)}	6.4
3 → 1		72.0 ^{a)}	34.4
2 → 1	59.5	56.2	28.0

a) geschätzte Werte

Unter Verwendung bekannter thermochemischer Daten und tabellierter Gruppen-Energiebeiträge zu ΔH_f^0 erhielten die Autoren daraus die in Tabelle 2 angegebenen Spannungsenergien für Prisman und Dewarbenzol. Will man Bicyclopropenyl zu seinen Valenzisomeren in Beziehung setzen, ist man auf Schätzungen angewiesen. Solange keine speziellen stabilisierenden oder destabilisierenden Wechselwirkungen für 6 nachgewiesen sind, ist anzunehmen, daß die thermochemischen Eigenschaften von 6 unter Verwendung der für Cyclopropen ermittelten thermochemischen Daten abgeschätzt werden können.

Die Bildungsenthalpie ΔH_f^0 für Cyclopropen wurde zu 66.6 kcal/mol²³⁾ und die Spannungsenergie zu 52.6 kcal/mol²³⁾ ermittelt. Setzt man die Spannungsenergie von 6 additiv aus den Spannungsenergien der beiden Cyclopropeneinheiten zusammen, so erhält man für sie einen Wert von 105 - 108 kcal/mol.

Tabelle 2: Spannungsenergien der Benzolvalenzisomeren

Gerüst	Spannungsenergien (kcal/mol)			(CH) ₆ ^{a)}
	Lit. 14)	(CCH ₃) ₆	Lit. 15)	
2	44.5		40	40-42 ¹⁴⁾
3				71-73 ^{b)}
4	116		112	106-110 ¹⁴⁾
6				105-108 ^{c)}

a) geschätzte Werte

b) Summe der Spannungsenergien von Bicyclobutan (65.5²⁴⁾-67²⁵⁾ und Cyclopenten (5.7²⁴⁾-5.9²⁵⁾)

c) Die Spannungsenergie für Cyclopropen variiert je nach Bezugswerten zwischen 52.6²³⁾, 53.7²⁵⁾ und 53.8²⁴⁾. Für substituierte Cyclopropene vgl. 26)

Da die Moleküle Bicyclopropenyl 6 und Dewarbenzol 2 aus identischen Gruppen aufgebaut sind, sollte der Unterschied der Spannungsenergien der beiden Verbindungen direkt die Isomerisierungsenthalpie $6 \rightarrow 2$ liefern. Der dafür erhaltene Wert liegt mit 63-68 kcal/mol um 32-37 kcal/mol höher als der der Umwandlung von 4 nach 2. Für den Enthalpieunterschied von $6 \rightarrow 1$ ergibt sich daraus ein Wert von 124 - 130 kcal/mol.

Wie man schon angesichts der Tatsache, daß die hypothetische Valenzisomerisierungsreaktion $1 \rightarrow 6$ den Bruch einer σ -Bindung des Benzols 1 erfordert, vermuten konnte, ist Bicyclopropenyl 6 nach der obigen Abschätzung das mit Abstand energiereichste Valenzisomere des Benzols.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Abschätzung erhielten R.C.Bingham, M.J.S.Dewar und D.H.Lo aus MINDO/3-Berechnungen²²⁾ der Grundzustände von Kohlenwasserstoffen für die Valenzisomeren des Benzols eine etwas andere energetische Reihenfolge. Nach diesen Berechnungen ist Prisman 4 um 4.7 kcal/mol energiereicher als Bicyclopropenyl 6. Berücksichtigt man aber, daß MINDO/3 generell die Spannungsenergie kleiner Ringe unterschätzt, andererseits für kompakte Moleküle zu hohe Bildungsenergien liefert²²⁾, wird der Aussagewert dieser Ergebnisse fraglich.

Tabelle 3 enthält die aus MINDO-Rechnungen von 1968²¹⁾ und aus MINDO-Rechnungen von 1975²²⁾ erhaltenen Bildungsenthalpien für die Reihe der $(\text{CH})_6$ -Valenzisomeren.

Tabelle 3: Bildungsenthalpien der Valenzisomeren des Benzols aus MINDO- und MINDO/3-Rechnungen

Molekül	Bildungsenthalpie ΔH_f^0 (kcal/mol)		
	MINDO ²¹⁾	MINDO/3 ²²⁾	Exp.
6	-	124.2	-
4	101.1	128.9	-
3	79.1	114.1	-
2	69.7	98.7	-
1	20.2	28.8	19.8 ²⁴⁾

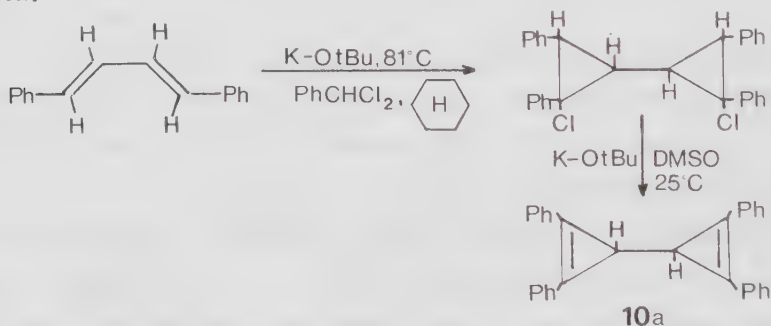
Die Überlegungen zur Energetik der $(CH)_6$ -Verbindungen zeigten, daß Bicyclopropenyl 6 den energetischen Extrempunkt der Reihe von (existenzfähigen) Valenzisomeren des Benzols verkörpert. Am anderen Ende der Skala steht das Benzol selbst. Das macht zusätzlich zu vorstehenden Überlegungen verständlich, daß 6 lange nicht beachtet wurde. Denn während selbst noch Prisman 4 bei verschiedenen Isomerisierungsreaktionen als Zwischenstufe diskutiert wurde^{5,10,11)}, wurden Bicyclopropenylzwischenstufen stets schon von vornherein als zu unwahrscheinlich aus mechanistischen Überlegungen ausgeschlossen.

Gerade der hohe Energieinhalt macht aber Bicyclopropenyle besonders interessant. Wenn es von einer Verbindung aus nur noch energetisch bergab gehen kann, ist es eine Frage der gewählten Reaktionsbedingungen, welche der auf dem Weg zum energetischen Minimum zu passierenden Zwischenstufen bei Umlagerungsversuchen nachgewiesen oder sogar in Substanz erhalten werden können.

Die im folgenden beschriebenen Ag^+ -katalysierter Umlagerungen machen aus Bicyclopropenylan Dewarbenzole zugänglich, auf deren Existenz als mögliche Umlagerungszwischenstufen sich auch die Überlegungen zur thermischen Umlagerung von Bicyclopropenylan konzentrieren.

I.2 Synthesen substituierter Tetraphenylbicyclopropenyle

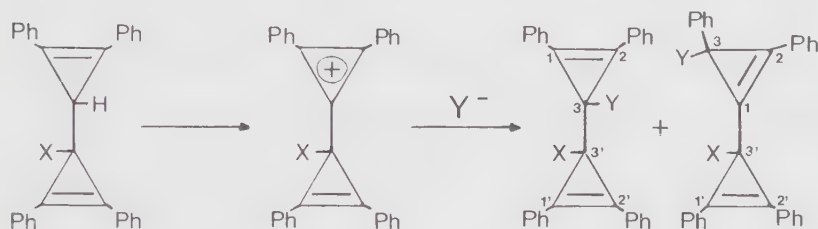
Alle im Rahmen der vorliegenden Dissertation beobachteten Versuche zur Umlagerung des 3,3'-Bicyclopropenyl-Systems wurden mit tetraphenylsubstituierten Bicyclopropenylen unternommen. Muttersubstanz der verschiedenen eingesetzten Bicyclopropenyle war das erstmal von R. Breslow synthetisierte 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl 10a. Durch Veränderung der ursprünglichen Vorschrift¹¹⁾ (s. experimenteller Teil) wurde die Verbindung in guter Ausbeute zugänglich und konnte zum Ausgangspunkt für Synthesen von in den 3,3'-Positionen substituierten Bicyclopropenylen werden.



Einleitender Schritt aller Synthesen ist die Umsetzung des aus 10a durch Hydridabstraktion erzeugten Cyclopropenylecyclopropenylium Tetrafluoroborats¹¹⁾ 16a mit Nukleophilen. Schema II faßt alle Synthesen zusammen.

Wie aus Schema II hervorgeht, entstehen bei der Umsetzung von 16a mit verschiedenen Nukleophilen neben den 3,3'-Bicyclopropenylen 10 auch noch 1,3'-Bicyclopropenyle 17. Das Verhältnis der Isomeren ist normalerweise etwa 10/17 gleich 60/40. Sterisch anspruchsvolle Substituenten scheinen bevorzugt zur Bildung der 1,3'-Bicyclopro-

Schema II: Darstellung substituierter Tetraphenylbicycloprenyle



X = H : 10 a) X = H : 16 a) X = H : 10 a-e) X = H : 17 a-e)
X =CH₃: 10 e) X =CH₃: 16 e) X =CH₃: 10 f-g) X =CH₃: 17 f-g)

U m s e t z u n g		Y	Produkte	
<u>10</u> a)	+ Ph ₃ C ⁺ BF ₄ ⁻ / C ₆ H ₆ -CH ₃ CN / RT	→	<u>16</u> a)	
<u>16</u> a)	+ LiAlH ₄ / THF / RT	H	→ <u>10</u> a)	<u>17</u> a)
	+ NaCN / DMF / RT	CN	→ <u>10</u> b)	<u>17</u> b)
	+ HSO ₂ CH ₃ / Base / RT ^{a)}	SO ₂ CH ₃	→ <u>10</u> c)	
	+ NaOCH ₃ / HOCH ₃ / RT	OCH ₃	→ <u>10</u> d)	<u>17</u> d)
<u>10</u> d)/ <u>17</u> d)	+ CH ₃ MgJ / Et ₂ O / RT	CH ₃	→ <u>10</u> e)	<u>17</u> e)
<u>10</u> e)	+ Ph ₃ C ⁺ BF ₄ ⁻ / CH ₂ Cl ₂ / -70°C ^{a)}	→	<u>16</u> e)	
<u>16</u> e)	+ NaOCH ₃ / HOCH ₃ / -10°C ^{a)}	OCH ₃	→ <u>10</u> f)	<u>17</u> f)
<u>10</u> f)/ <u>17</u> f)	+ CH ₃ MgJ / Et ₂ O / RT ^{a)}	CH ₃	→ <u>10</u> g)	<u>17</u> g)

a) Darstellung R.Weiß und H.Kölbl

penyle 17 zu führen²⁷⁾. Die beiden Isomeren können bis auf das Gemisch von 10d/17d durch fraktioniertes Umkristallisieren aus CH_3CN getrennt werden.

Umsetzung des Gemischs der OCH_3 -substituierten Bicyclopropenyle 10d/17d mit Methylmagnesiumjodid führt zum Ersatz der Methoxygruppen durch Methylgruppen³⁰⁾. Das Gemisch der methylsubstituierten Bicyclopropenyle kann wieder durch Umkristallisieren getrennt werden. Aus 10e kann analog zur Herstellung von 16a aus 10a das thermisch empfindlichere Kation 16e erzeugt werden, das nach Umsetzung mit $\text{NaOCH}_3/\text{HOCH}_3$ ein Gemisch 10f/17f liefert. Auch dieses Gemisch ist schwierig durch Umkristallisieren zu trennen, aber gelegentlich kristallisiert aus CH_3CN auch das reine 3,3'-Bicyclopropenyl 10f aus. An Lösungen des reinen 10f konnte gezeigt werden, daß es mit 17f in einem thermischen Gleichgewicht vorliegt, was möglicherweise der Grund für die Schwierigkeit der Auftrennung der Gemische 10d/17d bzw. 10f/17f ist:

Reines 10f lagert sich bei Raumtemperatur (unter Lichtausschluß) in C_6D_6 innerhalb von 70 h in eine Mischung von 55% 10f und 47% 17f um, die ihre Zusammensetzung nach 24 h nicht weiter geändert hat. In CDCl_3 stellt sich eine Gleichgewichtsmischung von 10f/17f = 42:58 - eventuell säurekatalysiert - schon nach 20 h ein.

Eine zusätzliche Möglichkeit, die Substituenten des 3,3'-Bicyclopropenylsystems zu variieren, bietet die bei Bestrahlung zu beobachtende Photo-Cope-Umlagerung. Die 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyle 10e und 10g lagern dabei in die 2,3,2',3'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyle 18e und 18g um³¹⁾.

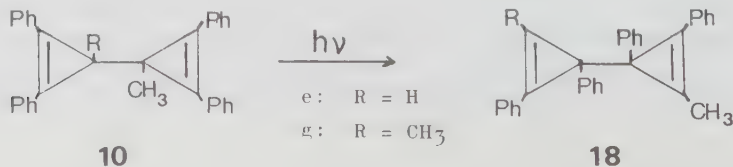


Tabelle 4: Physikalische Daten der Bicyclopropenyle 10a-g und 17a-b,d-g

Bicyclo- propenyl	Schmp. °C	¹ H-NMR in CDCl ₃ (Versch. in τ)	UV λ _{max} (log ε) (Lösgrn.)	IR (KBr) cm ⁻¹
<u>10 a</u>) ¹¹⁾	164-165	7.59 (s, 2H)	328 (4.57)	1800 ^{a)}
<u>17 a</u>)	128-131	7.02 (s, 1H)	331 (4.30)	1800 ^{a)}
		6.68 (s, 1H)	314 (4.44)	
			296 (4.46)	
			(CHCl ₃)	
<u>10 b</u>)	188-190	7.05 (s, 1H)	317 (4.62)	1800 ^{a)}
			303 (4.65)	2200 (CN)
<u>17 b</u>)	158-160	6.71 (s, 1H)	329 (4.40)	1800 ^{a)}
			312 (4.50)	2200 (CN)
			296 (4.46)	
			(Dioxan)	
<u>10 c</u>) ^{b)}		7.25 (s, CH ₃)	337 (sh)	1810 (vw) ^{a)}
		6.65 (s, 1H)	323 (sh)	
			309 (4.68)	
			(CH ₂ Cl ₂)	
<u>10 d</u>)		7.00 (s, 1H)	333 (sh, 4.42)	1780, 1808 ^{a)}
	108-112 ^{c)}	6.83 (s, OCH ₃)	317 (4.50)	
<u>17 d</u>)		6.70 (s, 1H)	307 (sh, 4.49)	1835 ^{a)}
		6.68 (s, OCH ₃)	(CHCl ₃)	
<u>10 e</u>)	126-128	8.47 (s, CH ₃)	330 (4.51)	1800 ^{a)}
		7.47 (s, 1H)	290 (4.36)	
<u>17 e</u>)	99-101	8.35 (s, CH ₃)	334 (4.33)	1812, 1817 ^{a)}
		6.70 (s, 1H)	316 (4.47)	
			300 (4.50)	
			(CHCl ₃)	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bicyclo- propenyl	Schmp. °C	$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 (Versch. in τ)	$\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (log ϵ) nm (Lösgrm.)	IR (KBr) cm^{-1}
<u>10 f</u>) ^{b)}		8.19 (s, CH_3)	316.4 (4.50)	1805 ^{a)}
		6.86 (s, OCH_3)	(CH_2Cl_2)	
<u>17 f</u>) ^{b)}		8.16 (s, CH_3)		
		6.64 (s, OCH_3)		
<u>10 g</u>) ^{b)}	170	8.40 (s, 6H)	331 (4.46)	1795 ^{a)}
			310 (sh)	
			288 (sh)	
			(CH_2Cl_2)	
<u>17 g</u>) ^{b)}		8.35 (s, CH_3)		
		8.14 (s, CH_3)		

a) C=C Cyclopropen

b) Synthese R.Weiß und H.Kölbl

c) Gemisch 10d/17d, Schmp. veränderlich

I.5 Ag⁺-katalysierte Umlagerung von Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenylen

I.3.1 Allgemeines

In den letzten 15 Jahren wurden immer mehr Beispiele dafür bekannt, daß Übergangsmetallkatalysatoren kontrollierte Valenzisomerisierungen energiereicher Moleküle bewirken können. Es war zu erwarten, daß auch aus 3,3'-Bicyclopropenylen das als Spannungsenergie vorhandene Synthesepotential kontrolliert freigesetzt werden könnte.

Obwohl eine ganze Reihe von Übergangsmetallen die gewünschte katalytische Aktivität zeigte²⁷⁾, beschränkten sich unsere intensiveren Untersuchungen auf den Katalysator Ag⁺ ^{28,29)}. Er wurde aufgrund seiner leichten Verfügbarkeit, seiner einfachen Handhabung und seiner hohen Effektivität bevorzugt.

An die Beobachtung von R.Weiß und C.Schlierf¹⁸⁾ anknüpfend, daß das Bicyclopropenyl 10a unter dem Einfluß von Ag⁺ eine Valenzisomerisierung zum Dewarbenzol 12a erleidet, wurde in der vorliegenden Dissertation diese Reaktion genauer untersucht.

Indem die verschieden substituierten Bicyclopropenyle 10a-g, 18e und 18g in Gegenwart von Ag⁺ Umlagerungsversuchen unterworfen wurden, konnten Einsichten

- in die Anwendungsbreite der obigen Reaktion
- ihren mechanistischen Ablauf
- und in die katalytische Funktion von Ag⁺ gewonnen werden.

Es erweist sich als günstig, die Ergebnisse der Umlagerungsversuche nach der Natur der Substituenten der bearbeiteten Tetraphenylbicyclopropenyle in drei Gruppen zusammenfassen:

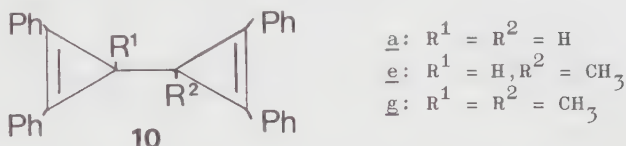
- Bicyclopropenyle mit H- oder CH_3 -Substituenten (reine Kohlenwasserstoffe): 10a, 10e, 10g, 18e, 18g
- Bicyclopropenyle mit OCH_3 -Substituenten (Äther): 10d/17d, 10f/17f
- Bicyclopropenyle mit Akzeptorsubstituenten: 10b, 10c.

I.3.2 Experimentelles

1.3.2.1 Ag⁺-katalysierte Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen mit H- oder CH₃-Resten

1.3.2.1.1 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyle 10

Folgende drei Bicyclopropenyle der obigen Gruppe wurden unter den Bedingungen der Ag⁺-Katalyse untersucht:



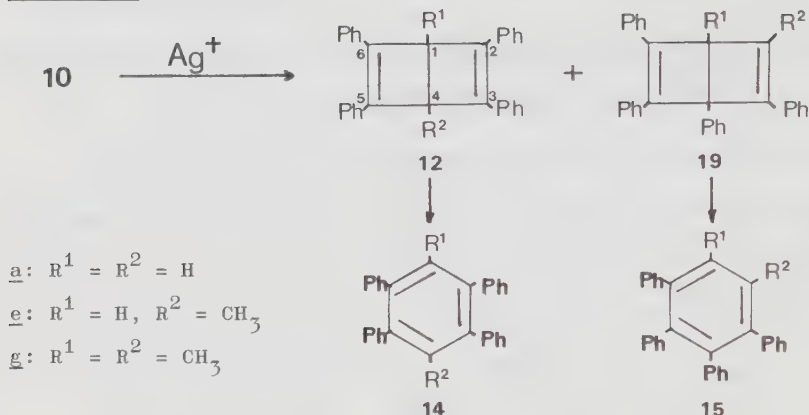
Es zeigte sich³²⁾, daß alle drei Verbindungen in Gegenwart von Ag⁺ eine Umlagerung gleichen Typs erleiden, die zu Dewarbenzolen führt, in denen die Substituenten aus den 3,3'-Positionen des Bicyclopropenyls in den 1,2- bzw. 1,4-Positionen wiederzufinden sind. Sind diese Dewarbenzole unter den Umlagerungsbedingungen nicht stabil, findet man die aus ihnen durch thermische bzw. Ag⁺-katalysierte Umlagerung hervorgegangenen Tetraphenylbenzole.

Alle in dieser Arbeit vorkommenden Benzole sind tetraphenyl-substituiert. Die Bezeichnungen o-Benzol 15, m-Benzol 20 und p-Benzol 14 beziehen sich im folgenden immer auf die Stellung der nichtphenylischen Substituenten.

Die methylsubstituierten Bicyclopropenyle 10e und 10g zeigen eine im Vergleich zu 10a deutlich verminderte Umlagerungstendenz in Gegenwart von Ag⁺. Demzufolge sind die zur vollständigen Umlagerung von 10a und 10e/10g nötigen Reaktionsbedingungen verschieden.

Während 10a nach einstündigem Kochen mit 1 Äquivalent AgClO₄ in CH₃CN quantitativ umgelagert hatte¹⁸⁾, mußte durch Wechsel des Lösungsmittels die katalytische Aktivität von Ag⁺ erhöht werden²⁹⁾,

Schema III:



um die Umlagerung von 10e und 10g zu erzielen.

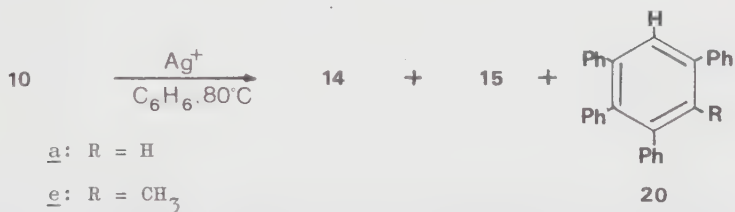
In Benzol lassen sich sowohl 10a, 10e und 10g in Gegenwart von AgClO_4 umlagern. 10a hat nach 15 h bei Raumtemperatur umgelagert, während 10e und 10g bei Raumtemperatur nur sehr langsam umlagern (vgl. Tab.5). 10e hat aber nach 2 h in Benzol bei 50°C umgelagert³²⁾, 10g nach 2 h in Benzol von 80°C .

Die erhöhten Reaktionstemperaturen bei der Umlagerung von 10e und 10g in Benzol hatten zur Folge, daß die Dewarbenzole 19e und 19g nicht nachgewiesen werden konnten. Für diese Dewarbenzole konnte erwartet werden, daß sie als Folge des Phenylsubstituenten in 4-Position geringe thermische Stabilität aufweisen würden³³⁾, so daß es nicht überraschte, nur die durch thermische Aromatisierung aus ihnen hervorgegangenen o-Benzole 15e bzw. 15g zu finden.

Um 19e und 19g nachweisen zu können, mußte die Umlagerungstemperatur gesenkt werden, was durch weitere Steigerung der katalytischen Aktivität von Ag^+ ²⁹⁾ erreicht werden kann. Arbeitet man mit AgClO_4 in CHCl_3 , können 19e und 19g eindeutig nachgewiesen werden. Während die Umlagerungstendenz von 10e und 10g in Benzol vergleichbar war,

lagert 10g in CHCl_3 deutlich schneller um als 10e. Auch beim Arbeiten mit AgSO_3CF_3 in Äther konnte 19e nach genügend langer Reaktionszeit als Produkt der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 10e beobachtet werden (vgl. Tab. 5).

Lagert man 10a oder 10e in Gegenwart von AgClO_4 in siedendem Benzol um, so werden Produkte erhalten, die nicht mit Schema III im Einklang stehen, sondern sich als die m-Benzole 20a und 20e erwiesen.



Es konnte aber gezeigt werden, daß 20a und 20e keine Produkte der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen sind, sondern in einem späteren Reaktionsschritt aus den Dewarbenzolen 12a und 12e entstehen.

Tabelle 5 faßt die Ergebnisse der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 10a, 10e und 10g zusammen. Um unter vergleichbaren Umlagerungsbedingungen zu arbeiten, wurden Ag-Salz und Bicyclopropenyl immer in äquimolaren Mengen eingesetzt.

Nach den angegebenen Reaktionszeiten wurden die Ag^+ -Ionen durch mehrmaliges Ausschütteln der organischen Phase mit Wasser entfernt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Zusammensetzung der Produktgemische wurde aus den integrierten NMR-Spektren ermittelt. Die meisten der Versuche wurden mehrfach durchgeführt und lieferten im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 2\%$) identische Gemische.

Abb. 1-5 ^1H -NMR-Spektren (Methylbereich
in CDCl_3) der Umlagerungssequenz
 $10\text{g} \rightarrow 12\text{g}/19\text{g} \rightarrow 14\text{g}/15\text{g}$

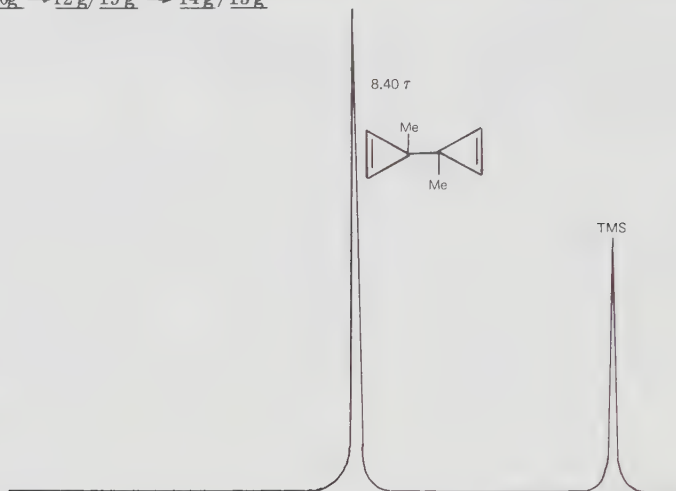


Abb. 1 3,3'-Dimethyl-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl 10g

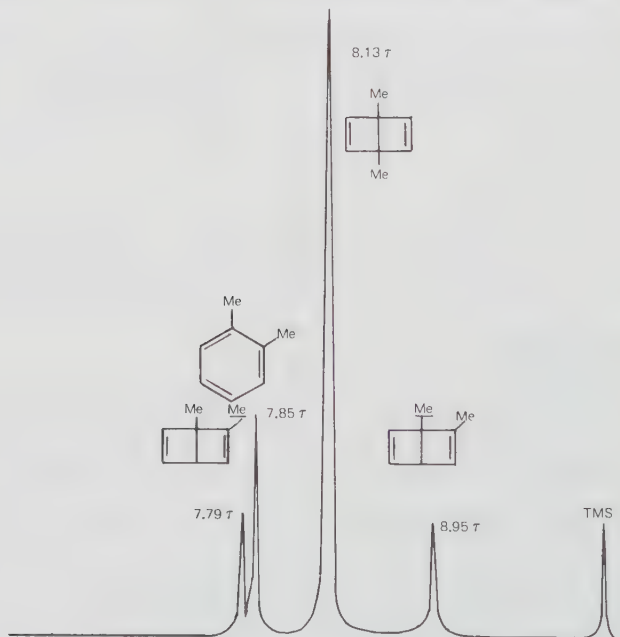


Abb. 2 Produktgemisch der Ag-katalysierten Umlagerung von 10g
(CHCl_3 , 25° , 13 h)

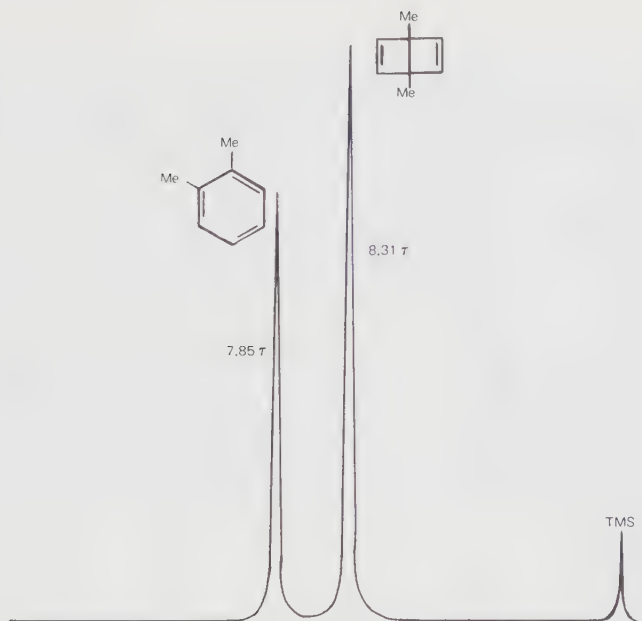


Abb. 3 Produktgemisch der Ag^+ -katalysierten Umlagerung (Abb. 2) nach 1 h in siedendem CCl_4

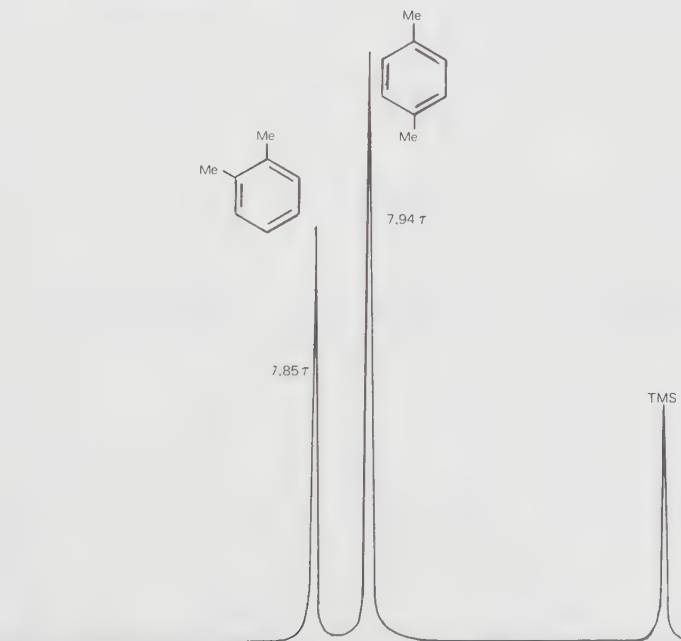


Abb. 4 Produktgemisch (Abb. 3) nach Erhitzen in Gegenwart von AgClO_4 (Toluol, 100° , 20 h)

Die Dewarbenzole (Tab.6) wurden bis auf 12a nicht in Substanz isoliert, sondern aufgrund ihrer thermischen Umlagerung zu den entsprechenden Benzolen identifiziert.

Die Zuordnung der Benzole (Tab.7) erfolgte entweder durch Vergleich mit nach authentischen Vorschriften unabhängig synthetisierten Verbindungen, mit analog zu authentischen Vorschriften synthetisierten Verbindungen oder - im Falle von 20e - aufgrund der physikalischen Eigenschaften, wobei die Erfahrung mit bekannten m-Benzolen und die Kenntnis der möglichen Isomeren 14e und 15e die Zuordnung zweifelsfrei ermöglichte.

Tabelle 5: Ag^+ -katalysierte Umlagerung der Bicyclopropenyle 10a, 10e, 10g

Bicyclo- propenyle	Ag-Salz	Lsm.	T °C	t	Umsatz %	Umlagerungsprodukte % der Produktmischung				
<u>10a</u>	AgClO_4	CH_3CN	80	1 h ²⁵⁾	100	12a	14a	20a	15a	
		C_6H_6	25	3.5 h	25	75	20 ^{a)}		5	
		C_6H_6	25	15 h	100	100	20 ^{a)}		b)	
		C_6H_6	80	10 h	100	80	(60) ^{a)}	(40) ^{a)}	b)	
		CHCl_3	25	1.5 h	100	100			b)	
<u>10e</u>	AgClO_4	C_6H_6	50	2 h ³²⁾	100	12e	14e	20e	19e	15e
		C_6H_6	25	72 h	63	45				55
		C_6H_6	80	10 h	100	45	12	33		57 ^{c)}
		CHCl_3	25	21 h	75	69				55
		CHCl_3	25	43 h	100	38	3	30		31 ^{c)}
<u>10g</u>	AgSO_3CF_3	Äther	25	21 h	82	68			24	8
		Äther	8	67 h	52	67			27	6
		C_6H_6	80	2 h	100	12g	14g	19g	15g	
		CHCl_3	25	9 h	100	61				39
		CHCl_3	25	19 h	100	65		25		10
	AgClO_4	CHCl_3	25	19 h	100	60	8	19.5	12.5	
		C_6H_6	25	72 h	54	72 ^{d)}		20	8	

a) geschätzt aus dem Phenylbild des NMR-Spektrums c) Summe 15e und wenig 19e

b) im NMR-Spektrum nicht zu entdecken

d) geringe Substanzmenge, schlechte Integrale

Tabelle 6: Physikalische Daten der Dewarbenzole

Dewar- benzol	$^1\text{H-NMR}$ (Versch. in τ) in CDCl_3 in C_6D_6		$\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (log ϵ) (Lösgm.)	Haltwertszeit der Umlagerung zu Bz.
<u>12a</u>	5.78(s, 2H)		292 (4.38) ^d (CHCl_3)	15.5 h bei 63° CHCl_3 zu <u>14a</u> ^{18) a)}
<u>12e</u>	8.22(s, CH_3) 5.93(s, 1H)		295 (4.33) ^d (CHCl_3)	3 h 110° Toluol ^{a)} zu <u>14e</u>
<u>19e</u>	7.75(s, CH_3) 6.28(s, 1H)			1 h 50° C_6H_6 ^{b)} zu <u>15e</u>
<u>12g</u>	8.31(s, 6H) 8.28(s, 5H)			26.75 h 110° C_6D_6 ^{c)} 15.9 h 120° C_6D_6 ^{c)} zu <u>14g</u>
<u>19g</u>	8.95(s, CH_3) 7.79(s, CH_3)			95 min 55° C_6D_6 ^{b)} zu <u>15g</u>

a) Dewarbenzol im angegebenen Lösgm. gekocht, 3 Proben genommen

b) im NMR-Röhrchen bestimmt, Temperaturkonstanz des NMR-Geräts ($\pm 1^\circ\text{C}$)

c) im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen in Thermostaten umgelagert

d) 2 cis-Stilbeneinheiten

Tabelle 7: Physikalische Daten und Strukturnachweise der Tetra-phenylbenzole

Benzol	Schmp. °C	¹ H-NMR (Versch. in τ)		MS M ⁺ (m/e)	Identifizierung ^{a)} (Vergleichssubstanz)
		in CDCl ₃	in C ₆ D ₆		
<u>14 a</u>	269-270	2.75(s, 20H) 2.44(s, 2H)		382	Lit. 34)
<u>15 a</u>	191-192	3.14(s, 10H) 2.90(s, 10H) 2.52(s, 2H)		382	Lit. 34)
<u>20 a</u>	220	2.32-3.06 (m, 22H)		382	Lit. 35)
<u>14 e</u>	269-270	8.05(s, CH ₃) 2.83(s, 10H) 2.81(s, 10H) 2.63(s, 1H)	8.06(s, CH ₃)	396	analog Lit. 36) (R.Weiß u. M.Seitz)
<u>15 e</u>	185-186	7.79(s, CH ₃) 3.34, 3.38 2.90, 2.92 2.62 (21H)	7.78(s, CH ₃)	396	Lit. 37)
<u>20 e</u>	225-227	7.96(s, CH ₃) 2.16-3.18 (m, 21H)		396	- ^{b)}
<u>14 g</u>	357-358	8.20(s, 6H) 2.97(20H)	7.94(s, 6H)	410	analog Lit. 32) (R.Weiß u. H.Kölbl)
<u>15 g</u>	232-233	7.85(s, 6H) 3.30, 2.98 (20H)	7.85(s, 6H)	410	c)

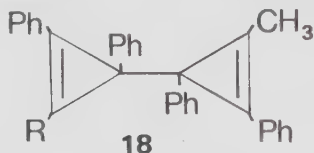
a) Die Benzole wurden nach den angegebenen Literaturstellen unabhängig synthetisiert und bezügl. Schmp., IR- und NMR-Spektren mit den Umlagerungsprodukten verglichen.

b) Identifizierung aufgrund von Ähnlichkeiten mit anderen Benzolen 20

c) IR- und ¹H-NMR-Spektrum von 15g wurden zu Vergleichszwecken von Prof.G.Maier, Marburg zur Verfügung gestellt.

1.3.2.1.2 2,3,2',3'-Tetraphenyl-3,3'-Bicyclopropenyle 18

Auch das Verhalten der Bicyclopropenyle 18e und 18g gegen Ag^+ wurde untersucht.



e: R = H

g: R = CH_3

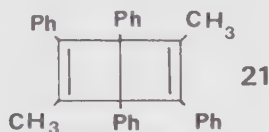
Es zeigte sich, daß beide bei Raumtemperatur gegen Ag^+ nicht stabil sind. Allerdings konnten keine so sauberen Umlagerungen wie im Falle der Bicyclopropenyle 10 erhalten werden.

Behandelt man eine Lösung von 18e in Äther bei Raumtemperatur mit AgSO_3CF_3 , so wird sofort starke Abscheidung von Ag beobachtet. Nach der wäßrigen Aufarbeitung lassen sich im NMR-Spektrum keine aus der Umlagerung von 10e bekannten Produkte entdecken. Weitgehendes Verschwinden der Signale im Methylbereich und das Auftauchen von kleinen Signalen im Bereich von 4,5 τ lassen den Schluß zu, daß die an der Doppelbindung sitzende vinyllische Methylgruppe am komplexen Umlagerungsgeschehen teilnimmt. Die dadurch mögliche (Redox-)Nebenreaktion verhindert die Umlagerung zu Dewarbenzolen. Auch im Falle der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 18g wurde teilweise Zerstörung der Methylgruppen und Auftauchen kleinerer Signale (5,90 τ bzw. 5,48 τ) beobachtet. Neben Signalen im Methylbereich, die keinen aus der Umlagerung von 10g bekannten Produkten zugeordnet werden konnten, wurde diesmal aber das p-Benzol 14g unter den Umlagerungsprodukten entdeckt und isoliert. Es entstand zu etwa 50% aus der eingesetzten Menge 18g.

Aus der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 10g wurde 14g als Umlagerungsprodukt des Dewarbenzols 12g erhalten. 12g lagerte erst bei

höherer Temperatur langsam in 14g um (vgl. Tab. 6) und war bei Raumtemperatur gegen Ag^+ stabil. Die direkte Bildung von 14g bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 18g ist nicht über eine Zwischenstufe 12g erklärbar.

Als einzig möglicher Dewarbenzolvorläufer für 14g bleibt 21 übrig.



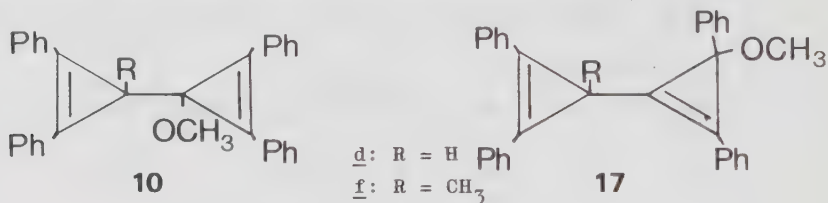
Da in 21 die 1,4-Positionen phenylsubstituiert sind, ist wahrscheinlich, daß es unter den Reaktionsbedingungen direkt zu 14g öffnet³²⁾. Ob unter den nicht identifizierten Produkten Dewarbenzole anderen Typs waren und ob bei der Umlagerung von 18g das m-Benzol 20g entstand, konnte nicht entschieden werden, da es nicht gelang, weitere Umlagerungsprodukte zu isolieren. Die spektroskopischen Daten von 20g sind wie die Verbindung selbst unbekannt.

1.3.2.2 Ag^+ -katalysierte Umlagerung von OCH_3 -substituierten Bicyclopropenylen

1.3.2.2.1 Ag^+ -katalysierte Bicyclopropenylumlagerungen

Als Substituent mit Donoreigenschaften wurde die OCH_3 -Gruppe in das Tetraphenylbicyclopropenyl-System eingeführt. Wie schon bei den Synthesen der Verbindungen 10d und 10f erwähnt, tritt hierbei die Schwierigkeit auf, daß sich die bei der Synthese entstehenden Gemische von 10d/17d nicht, von 10f/17f nur schwer trennen lassen³⁸⁾. Das

hatte zur Folge, daß in die Versuche zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung die jeweiligen Gemische eingesetzt wurden.



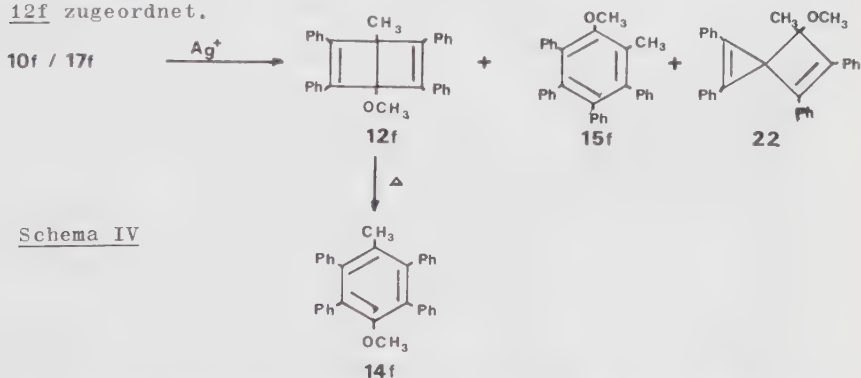
Trotzdem konnte gezeigt werden, daß auch OCH_3 -substituierte 3,3'-Bicyclopropenyle im Sinne von Schema III zu Dewarbenzolen bzw. Benzolen umlagern³⁸⁾.

Setzt man das der Synthese entstammende Gemisch von 64% 10d und 36% 17d in absolutem Benzol bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent (vgl. I.3.2.1.1) AgClO_4 um, so findet man nach 5 min Reaktionszeit nur die Produkte der Ag^+ -katalysierten Umlagerung des 3,3'-Bicyclopropenyls 10d: das Dewarbenzol 12d und die Benzole 14d und 15d³⁹⁾ (vgl. Tab.8).

Offensichtlich entstehen diese Produkte auch aus 17d. Die befriedigendste Erklärung für diese Beobachtung ist die Annahme, daß Ag^+ eine reversible Ätherspaltung von 10d/17d bewirkt, wodurch die beiden Isomeren Partner eines schnellen Gleichgewichts werden, aus dem 10d durch Ag^+ -katalysierte Umlagerung zu Dewarbenzol entfernt wird, so daß dann 12d, 14d und 15d die einzigen Produkte der Reaktion werden (vgl. Schema V). Die Ätherspaltung führt hier zur Vereinfachung der aus der Ag^+ -katalysierten Umlagerung erhaltenen Produktmischung.

Im Falle von 10f/17f wird deutlich, daß die Ätherspaltung³⁹⁾ als echte Konkurrenzreaktion zur Bicyclopropenyl-Dewarbenzol-Umlagerung zu betrachten ist. Sie führt hier zur Bildung eines zusätzlichen Produkts und kann in polaren Lösungsmitteln die Ag^+ -kataly-

sierte Bicyclopropenylumlagerung zur Nebenreaktion machen. Läßt man eine Mischung von 10f/17f und einem Äquivalent AgClO_4 in Benzol bei Raumtemperatur für 20 h stehen, so findet man nach wäßriger Aufarbeitung im NMR-Spektrum die Signale von vier Produkten. Eines dieser Produkte lagert thermisch unter Bildung des anfangs nur in Spuren im Umlagerungsgemisch vorhandenen Produkts um. Die thermisch stabilen Verbindungen konnten isoliert und aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu bekannten Verbindungen als das p-Benzol 14f, das o-Benzol 15f und das Spiro[2.3]hexa-1,4-dien 22 identifiziert werden. Dem thermisch instabilen Produkt wurde aufgrund seiner Umlagerung zu 14f die Struktur des Dewarbenzols 12f zugeordnet.



Schema IV

Von den vier Umlagerungsprodukten entstammen 12f, 14f und 15f der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 10f. Separiert man diese Umlagerung, indem man die Summe von 12f, 14f und 15f gleich 100% setzt, so ergibt sich folgendes, den Verhältnissen der Umlagerung von 10a, 10e und 10g ähnliche Bild.

Tabelle 8: Ag⁺-katalysierte Umlagerung OCH₃-substituierter
3,3'-Bicyclopropenyle

Bicyclo- propenyl	Umlagerungsbedingungen				Umlagerungsprodukte ^{a)}		
	Ag-Salz	Lösgm.	T °C	t	% der Produktmischung		
					<u>12d</u>	<u>14d</u>	<u>15d</u>
<u>10d</u> /	AgClO ₄	C ₆ H ₆	25	5 min	81	14	ca.5
<u>17d</u> ^{b)}	AgSO ₃ CF ₃	Äther	25	15 min	89	11	ca.0
					<u>12f</u>	<u>14f</u>	<u>15f</u>
<u>10f</u> /	AgClO ₄	C ₆ H ₆	25	20 h	52 ^{c)}		48
<u>17f</u>		CHCl ₃	25	20 min	51 ^{c)}		49
		CH ₃ OH	25	20 min	53 ^{d)}		47 ^{d)}
	AgSO ₃ CF ₃	Äther	25	18 h	64 ^{c)}		36

a) ohne Berücksichtigung des Anteils an 22

b) Mischung 10d/17d ca. 64/36

c) einschließlich der geringen Mengen an 14f

d) 12f und 15f waren nur Nebenprodukte, Hauptprodukt war 21

Wie Tabelle 8 zeigt, entstehen Vertreter zweier Isomerenreihen, deren Endprodukte o-Benzole oder p-Benzole sind. Ersatz eines H-Atoms in der 3-Position des Bicyclopropenyls führt zu einem starken Ansteigen des Anteils an o-Benzol. Wie des weiteren ein Vergleich der Umlagerungen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, ist auch in diesem Falle das Verhältnis der beiden Isomerenreihen vom Lösungsmittel abhängig.

Tabelle 9: Physikalische Daten und Strukturnachweise der Produkte der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von OCH_3 -Bicyclopropenyl^{a)}

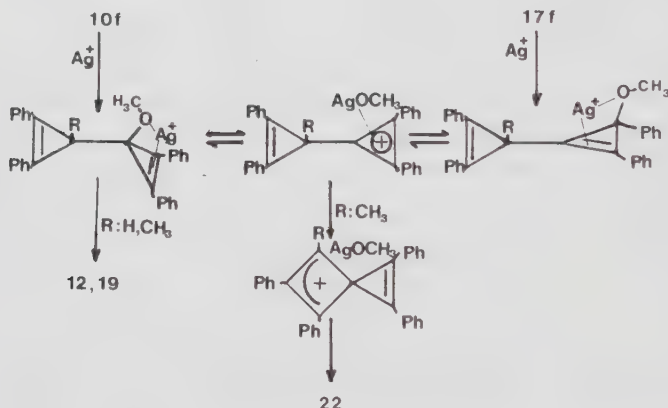
Verbindung	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	MS $\text{M}^+(\text{m/e})$	$^1\text{H-NMR}$ (Versch. in τ) in CDCl_3 in C_6D_6	Identifizierung
<u>12 d</u>	-	-	6.49(s, OCH_3) 6.60(s, OCH_3) 5.40(s, 1H) 5.45(s, 1H)	Umlagerung zu <u>14 d</u> $t_{1/2}$ = 20 min / 55°C ^{b)} <u>41</u>
<u>12 f</u>	-	-	8.11(s, CH_3) 6.42(s, OCH_3)	Umlagerung zu <u>14 f</u> $t_{1/2}$ = ca. 140 min / 55°C ^{b)}
<u>14 d</u>	226	412	7.06(s, OCH_3) 7.06(s, OCH_3) 2.85, 2.77 2.68(21H)	<u>42</u>
<u>15 d</u>	179-180		6.25(s, OCH_3) 2.88, 2.96 3.20, 3.22 (zus. 21)	analog <u>42</u> durch Methylierung des Phenols <u>43</u>
<u>20 d</u>	179-180	412	6.86(s, OCH_3) 6.93(s, OCH_3) 2.18-3.13 2.10-3.26 (m, 21H)	<u>42</u>
<u>14 f</u>	320-321	426	8.15(s, CH_3) 7.04(s, OCH_3) 2.90(s, 20H)	<u>c</u>
<u>15 f</u>	187-189	426	7.85(s, CH_3) 6.61(s, OCH_3) 3.27, 2.90 (zus. 20H)	<u>c</u>

a) Die physikalischen Daten von 22 finden sich in Tabelle 17
b) in CDCl_3 im NMR-Gerät bestimmt, Temperaturkonstanz des NMR-Gerätes
c) Zuordnung aufgrund spektroskopischer Analogien zu 14e und 15e

1.3.2.2.2 Die Entstehung des Spiro[2.3]hexa-1.4-diens 22

Die Spiroverbindung 22 ist Folgeprodukt der Ätherspaltung. Schema V illustriert ihre Entstehung.

Schema V



Während 10f als Folge der Komplexbildung durch Ag^+ zu Dewarbenzolen umlagern kann, gibt es diese Möglichkeit für das 1,3'-Bicyclopropenyl 17f nicht. Für 17f ist die einzige Reaktionsmöglichkeit unter dem Einfluß von Ag^+ die Ätherspaltung. Wie Schema V zeigt, entsteht dabei aber – wahrscheinlich nicht ganz frei – das Kation 16e. Von 16e ist bekannt, daß seine Lösungen bei Raumtemperatur nicht stabil sind, weshalb es aus 10e bei tiefen Temperaturen erzeugt werden muß (vgl. Tab. 4). Grund für diese Instabilität ist eine erhöhte Bildungstendenz des als Umlagerungsprodukt von 16e entstehenden Spirokations⁴⁰⁾, begünstigt durch die ladungsstabilisierende Methylgruppe (vgl. auch Kap. II).

Die Instabilität von 16e bedeutet für die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 10f/17f, daß die Ätherspaltung nicht zu einem Gleichgewicht

zwischen den beiden Formen führt.

In unpolaren Lösungsmitteln (C_6H_6 , $CHCl_3$, Äther) entsteht 22 im wesentlichen nur aus dem Anteil von 17f an der eingesetzten Mischung 10f/17f. Daß die abgespaltene OCH_3 -Gruppe nach der Umlagerung von 16e zum Spirokation wieder eintritt, spricht gegen eine völlige Trennung der Ätherspaltprodukte während der Umlagerung. Der Anteil der Produkte der Bicyclopropenyl-Umlagerung 12f, 14f und 15f entspricht dem Anteil an eingesetztem 10f.

In polaren Lösungsmitteln, in denen die Tendenz von Ag^+ , an der Doppelbindung zu komplexieren, infolge der besseren Solvation gesenkt, andererseits die Bildung von Ionen begünstigt ist, entsteht 16e wahrscheinlich freier und offensichtlich auch aus 10f: In Methanol finden sich die Produkte der Ag^+ -katalysierten Bicyclopropenylumlagerung nur zu 14% unter den Reaktionsprodukten. Hauptprodukt wird mit 74% 22 (vgl.Tab.10).

In CH_3CN leiten sich bis zu 95% der Reaktionsprodukte von der Ätherspaltung ab. 22 entsteht nur in geringen Mengen. Hauptprodukt der Reaktion ist wahrscheinlich die durch Reaktion mit Feuchtigkeitsspuren entstandene, zu 22 analoge OH-Spiroverbindung⁴⁰⁾. Für diese Annahme spricht ein bis auf das Fehlen der OCH_3 -Gruppe und zusätzliche kleinere Signale bei 8.03τ (und 8.12τ) mit dem von 22 identisches NMR-Spektrum. Die Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Auch in sorgfältig absolutiertem CH_3CN entsteht 22 nur in Spuren. Die ursprünglich farblose Lösung verfärbt sich bei der Aufarbeitung schwarz. Es wurden keine definierten Produkte erhalten, noch konnte wie für die Umlagerung von 16a ein Produkt beobachtet werden, das sich vom Angriff des entsprechenden Spirokations auf das Lösungsmittel CH_3CN ableitet (vgl.Kap.II).

Tabelle 10: Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 10f/17f in polaren Lösungsmitteln

Umlagerungsbedingungen						
Ag-Salz	Lösgm.	T°C	t	<u>12f/14f/15f</u>	<u>22</u>	Nebenprod.
AgClO ₄	CH ₃ OH	25	20 min	14 ^{a)}	74 ^{a)}	12 ^{a, b)}
	feucht.CH ₃ CN	25	2 h	5-22 ^{c)}	11-25 ^{c)}	65-70 ^{d)}
	absol. CH ₃ CN	25	12 h	Spuren	Spuren	

a) Mittelwert aus drei Versuchen

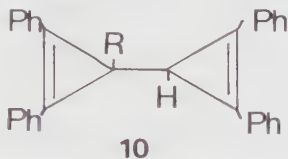
b) möglicherweise das zu 22 Isomere mit einer Styroleinheit (NMR-Signale bei 8.0 τ (s, CH₃) und 6.52 τ (s, OCH₃))

c) variierte mit dem Feuchtigkeitsgehalt des Lösgm.

d) wahrscheinlich die zu 22 analoge OH-Verbindung

1.3.2.3 Ag⁺-katalysierte Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen mit Akzeptorresten

Als elektronische Gegenstücke zu den OCH₃-substituierten 3,3'-Bicyclopropenylen 10d und 17d müssen die in 3-Position durch CN bzw. SO₂CH₃ substituierten Verbindungen 10b und 10c gelten.



b: R = CN
c: R = SO₂CH₃

Sowohl die CN- als auch die SO₂CH₃-Gruppe zeigen ausgeprägte Akzeptoreigenschaften.

Weder im Falle von 10b noch im Falle von 10c ließ sich durch Behandlung mit Ag⁺ eine Umlagerung zu Dewarbenzolen oder Benzolen erzielen.

10b erwies sich auch gegen einen doppelten Überschuß an AgClO₄ in siedendem Benzol über Tage hinweg als völlig stabil. Der Überschuß an AgClO₄ sollte sicherstellen, daß nicht Desaktivierung des Katalysators durch Komplexierung an der CN-Gruppe der Grund für das Ausbleiben der Umlagerung war. 10b ging stets völlig unverändert aus den Umlagerungsversuchen hervor. Abspaltung der CN-Gruppe unter Ausfällung von AgCN und Bildung des Kations 16a wurde nie beobachtet.

Auch 10c lieferte weder in Benzol von Raumtemperatur (2 h), in siedendem Benzol (1 h), noch in CHCl₃ bei Raumtemperatur in Gegenwart von AgClO₄ Produkte einer definierten Umlagerung. In allen Fällen wurde Ausfällung einer anorganischen Substanz (evtl. AgSO₂CH₃) beobachtet. War nach Behandlung mit AgClO₄ die SO₂CH₃-Gruppe noch im Reaktionsprodukt zu entdecken, so handelte es sich um Reste unveränderten Ausgangsprodukts 10c.

I.3.3 Mechanistische Deutung der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenylen

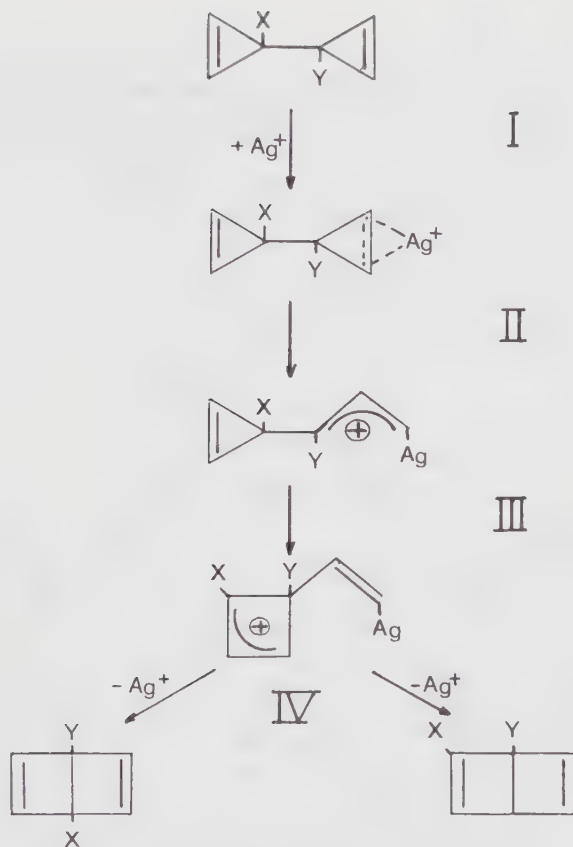
I.3.3.1 Der Mechanismus

Die aus den Versuchen zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung verschiedener Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyle erhaltenen Aussagen zur:

- Abhängigkeit der Umlagerung von der elektronischen Natur der Substituenten,
- Abhängigkeit der Produktverteilung von der elektronischen und sterischen Natur der Substituenten,
- Abhängigkeit der Produktverteilung vom Umlagerungsmedium, sowie
- die Tatsache, daß die im Falle von 10a und 10e bei erhöhten Umlagerungstemperaturen beobachtete Bildung von m-Benzolen 20 auf eine Ag^+ -katalysierte Umlagerungsreaktion der Dewarbenzole 12 zurückgeführt werden konnte,

führten zur Formulierung des folgenden mechanistischen Schemas VI. Schema VI ermöglicht die Deutung aller von uns und im Arbeitskreis von F.Bickelhaupt zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen gemachten Beobachtungen^{32,44}). Auf die Komplexierung von Ag^+ ⁴⁵) (I) folgen Öffnung eines Cyclopropenringes zu einem Ag^+ -Vinylcarbenoid⁴⁶) / Ag -Allylkation (mesomere Grenzstrukturen) (II), Cyclopropenylcarbinyl→Cyclobutenyl-Kation-Umlagerung (III)^{12,47}) und anschließend Ringschluß zu Dewarbenzolen⁴⁸) (IV). Teilschritte I - III als Folgereaktionen eines elektrophilen Angriffs wurden auch bei der Bromierung von 10a beobachtet⁴⁹).

Schema VI

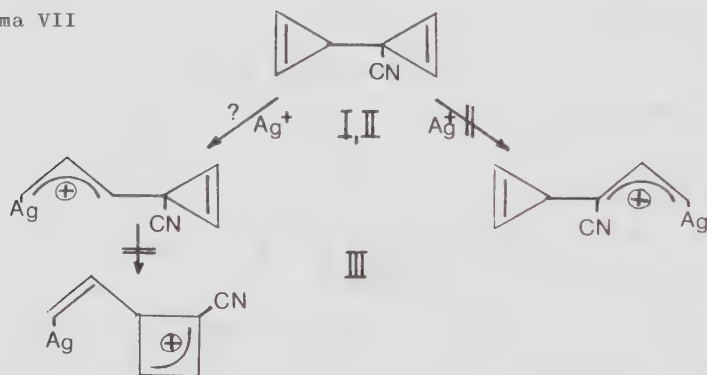


I.3.3.2 Einfluß der elektronischen Natur der Substituenten auf die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen

Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, verhindern Akzeptorreste in 3-Position die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenylen zu Dewarbenzenen. Diese Beobachtung war entscheidend für die Formulierung einer von Ag^+ initiierten kationischen Umlagerungssequenz für die Umwandlung von 3,3'-Bicyclopropenylen zu Dewarbenzenen.

Aus Schema VI geht hervor, daß bei der Umlagerung die 3- bzw. 3'-Positionen des ursprünglichen Bicyclopropenyls in den Umlagerungsteilschritten II bzw. III Träger positiver Teilladung werden. Stehen in diesen Positionen Akzeptorsubstituenten, so werden die Umlagerungsteilschritte II bzw. III blockiert, da die Ausbildung von α -CN bzw. α -SO₂CH₃-Carbenium-Ionen energetisch sehr ungünstige Prozesse sind (vgl. Schema VII).

Schema VII



Es kann aufgrund der experimentellen Befunde nicht ausgeschlossen werden, daß unter dem Einfluß von Ag^+ eine reversible Öffnung des unsubstituierten Ringes von 10b erfolgen kann.

Allerdings sprechen Beobachtungen dafür, daß Einführung einer CN-Gruppe in 3-Position sich noch in der 3'-Position und möglicherweise sogar in den π -Bindungen der Cyclopropeneinheiten stark auswirkt: Es erwies sich als unmöglich, aus 10b mit Trityltetrafluoroborat unter Bildung eines Kations 10b Hydrid zu abstrahieren. Außerdem wurde 10b unter Bedingungen, unter denen andere 3,3'-Bicyclopropenyle 10 glatt reagierten, nicht von Br_2 angegriffen⁵⁰⁾. Die starke Abhängigkeit Ag^+ -katalysierter Umlagerungen gespannter

Ringsysteme von der elektronischen Natur der Substituenten ist auch in anderen Fällen beobachtet worden^{51,52}).

In Übereinstimmung mit Schema VI behindern CH_3 - und OCH_3 -Gruppen die eigentliche Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen nicht.

1.3.3.3 Einfluß der Substituenten auf die Produktverteilung der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenylen

Wie eine genauere Analyse des Schemas VI zeigt, müssen für ein beliebiges 3,3'-Bicyclopropenyl folgende Reaktionsschritte als produktbestimmend diskutiert werden:

- Bei unsymmetrisch substituierten 3,3'-Bicyclopropenylen der Ort des Angriffs von Ag^+ (I).
- Bei in den Positionen 1,2 (bzw. 1',2') unsymmetrisch substituierten 3,3'-Bicyclopropenylen die Brüche der ursprünglichen Cyclopropen- σ -Bindungen (zwischen 1-3 oder 2-3 - Positionen) im Öffnungsschritt des Ag^+ -Cyclopropens (II) und im Ringerweiterungsschritt (III).
- Die zu Dewarbenzolen führende Ringschlußreaktion der Ag-Vinylverbindung mit den verschiedenen Positionen des intermediären Cyclobutenylium-Ions (IV).

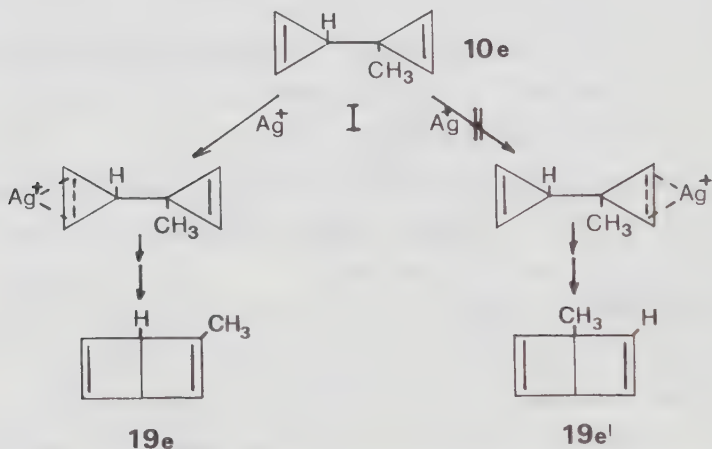
Die beobachteten Umlagerungen erlauben Aussagen zum Einfluß der Substituenten auf jeden dieser Umlagerungsteilschritte.

1.3.3.3.1 Einfluß der Substituenten auf den Ort des Angriffs von Ag^+

Die Umlagerungsergebnisse führen zu dem Schluß, daß die relativ sperrige Methylgruppe in 3-Position den Angriff von Ag^+ erschwert. Die im Vergleich zu 10a verringerte Umlagerungstendenz von 10e und 10g deutete das schon an. Den direkten Beweis lieferte die Beobach-

tung, daß die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 10e zum Dewarbenzol 19e führt. Für die Bildung des alternativen Dewarbenzols 19e' konnte in den NMR-Spektren kein Hinweis gefunden werden (Schema VIII).

Schema VIII



unbezeichnete Positionen sind phenylsubst.

Im Gegensatz zur Methylgruppe erleichtert eine Methoxygruppe durch Beteiligung des Äther-Sauerstoffs an der einleitenden Komplexierung den Angriff des Ag^+ . Wie ein Vergleich der Methoxy-3,3'-bicyclopropenyle 10d und 10f mit den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen 10a und 10e zeigt, ist die Umlagerungsfreudigkeit der Methoxyverbindungen deutlich gesteigert (vgl. Tab.5 und Tab.8). Auch die beobachteten Produktverteilungen werden nur verständlich, wenn man annimmt, daß im einleitenden Reaktionsschritt der OCH_3 -substituierte Ring geöffnet wird.

Die Hilfsfunktion eines Äther-Sauerstoffs an der Komplexierung von Ag^+ an Doppelbindungssystemen ist in der Literatur belegt^{53,54}).

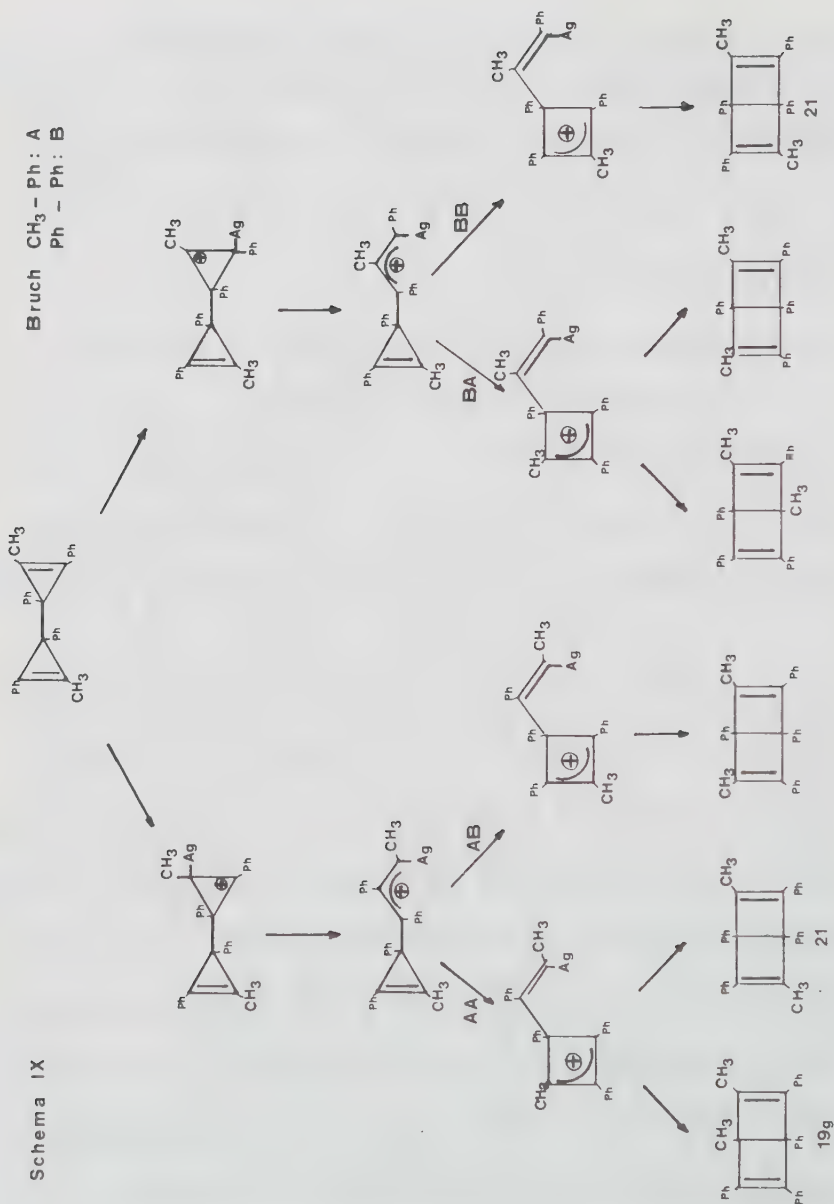
Außerdem ist der Nachweis der Ätherspaltung durch Ag^+ - in der Literatur findet sich ein weiteres Beispiel³⁹⁾ - Beweis für die Möglichkeit von Ag^+ , mit dem Äthersauerstoff in Wechselwirkung zu treten. Auch die von uns untersuchte Ag^+ -katalysierte Umlagerung des Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)äthers 45 deutet auf eine derartige Wechselwirkung hin.

1.5.3.3.2 Produktverteilung in Abhängigkeit von alternativen Brüchen der Cyclopropen- σ -Bindungen

Zu diesem Punkt können weniger gesicherte Aussagen gemacht werden. Da die Reaktionsteilschritte (II) und (III) aber für die 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyle 10 aus Symmetriegründen keine produktbestimmenden Schritte sind, bedeutet das keine Einschränkung der aus den beobachteten Produktverteilungen möglichen Schlüsse.

In den Fällen der 2,3,2',3'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyle 18 führt die Möglichkeit alternativer Brüche der Cyclopropen- σ -Bindungen zu einer Verzweigung der Reaktionswege in den Teilschritten (II) und (III), was eindeutige Aussagen erschwert. Zur Illustration der Komplexität werden in Schema IX alle möglichen Reaktionswege, über die 18g unter Ag^+ -Katalyse zu Benzolen isomerisieren kann, beschrieben. Für 18e würde sich die Zahl der möglichen Reaktionswege - wie oben unter der Annahme, daß nur Schema VI die Ag^+ -katalysierte Umlagerung beschreibt - noch einmal verdoppeln. Bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 18g konnte als einziges Produkt 14g nachgewiesen werden. Wie Schema IX zeigt, ist die Bildung von 14g ohne gleichzeitige Bildung von 15g (Reaktionsweg AA) nur über das Dewarbenzol 21 auf Reaktionsweg BB möglich. Das bedeutet, daß ein doppelter Bruch zwischen zwei Phenylsubstituenten - der Bildung der maximal mesomeriestabilisierten Allylkation-Zwi-

Scheme IX



schenstufe und Bindung vor Ag an das benzyllische C-Atom⁵⁵⁾ entsprechend - begünstigt ist.

Da das m-Benzol 20g weder in Substanz, noch bezüglich seines NMR-Spektrums bekannt ist, ist keine Aussage über die Realität der Reaktionswege AB bzw. BA in Schema IX möglich. Beobachtungen an anderen Systemen scheinen aber anzudeuten, daß in den Umlagerungsteilschritten (II) und (III) durchaus konkurrierende Reaktionswege eingeschlagen werden können⁵⁶⁾.

Über eventuell neben Substituenteneinflüssen entscheidende konformative Voraussetzungen konnte aus den Versuchen zur Ag⁺-katalysierten Umlagerung von Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenylen keine Aussage gemacht werden.

I.3.3.3.3 Produktverteilung in Abhängigkeit von der Substitution der intermediären Cyclobutenylium-Zwischenstufe

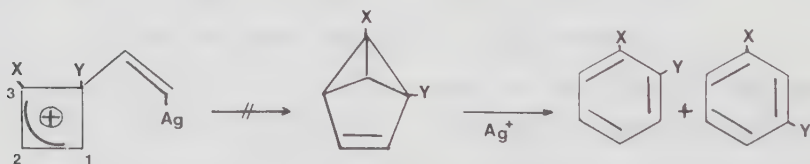
Unter Berücksichtigung der unter I.3.3.3.1 getroffenen Auswahl bezügl. des Ortes des Angriffs von Ag⁺ in Umlagerungsteilschritt I und der darauf folgenden Teilschritte (II) und (III), sollte entsprechend Schema VI die Verteilung von o-Dewarbenzol/o-Benzol zu p-Dewarbenzol/p-Benzol direkt die unterschiedliche Reaktivität der 1- und 3-Positionen des intermediären Cyclobutenylium-Ions gegenüber der Ag-Vinylverbindung bei der Ringschlußreaktion (IV) zu Dewarbenzolen widerspiegeln.

In Schema VI werden nur Ringschlüsse mit den 1- und 3-Positionen des Cyclobutenylium-Teils des Moleküls angenommen. Diese Annahme ist realistisch, obwohl vom unsubstituierten Cyclobutenylium-Ion bekannt ist, daß es gefaltet mit maximaler positiver Ladungsdichte in 2-Position ist⁵⁷⁾ und für dieses unsubstituierte Kation auch eine Reaktion berichtet wird, bei der ein der Dewarbenzolbildung

sehr ähnlicher Ringschluß zur Bildung eines Tricyclus Anlaß gibt⁵⁸⁾. Alle in dieser Arbeit zu diskutierenden Cyclobutenylium-Zwischenstufen sind diphenylsubstituiert. Untersuchungen an arylsubstituierten Cyclobutenylium-Ionen haben ergeben, daß die 1- und 3-Positionen die Zentren mit der höchsten positiven Ladungsdichte sind⁵⁹⁾.

Beobachtungen bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 3,3'-Di-alkyl-3,3'-Bicyclopropenyle^{60,61)} sprechen dafür, daß Schema VI auch für einfach alkylsubstituierte Systeme gilt.

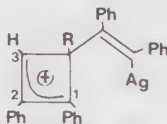
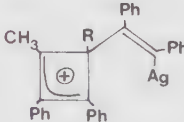
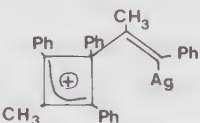
Ringschluß in 2-Position hätte Bildung von Benzvalenderivaten zur Folge, die als Bicyclobutanverbindungen wahrscheinlich nicht gegen Ag^+ stabil wären⁶²⁾, aber nur zur Bildung von o-Benzolen und m-Benzolen führen sollten.



Formuliert man die Ag^+ -katalysierten Umlagerungen der verschiedenen eingesetzten Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyle gemäß Schema VI, so stellt man fest, daß verschiedene Bicyclopropenyle unter Einwirkung von Ag^+ identische Cyclobutenyliumzwischenstufen ergeben: Aus 10a und 10d entstehen 1,2-Diphenylcyclobutenylium-Ionen, aus 10e, 10f und 10g 1,2-Diphenyl-3-methylcyclobutenylium-Ionen. Dementsprechend sollten die Produktverteilungen innerhalb der beiden Gruppen weitgehend identisch sein.

Wie Tabelle 11 zeigt, wird das tatsächlich beobachtet.

Tabelle 11: Produktverteilung der Ag^+ -katalysierten Umlagerung
und Cyclobutenylium-Zwischenstufe

Bicyclo- propenyl	R	Cyclobutenylium- Zwischenstufe	Produktverh.		Umlagerungs- bed. (Lsm., T)
			<u>14</u>	<u>15</u> ^{a)}	
<u>10a</u>	H		95	5	CH ₃ CN, 82°C
<u>10d</u>	OCH ₃		95	5	C ₆ H ₆ , 25°C
			95	5	CHCl ₃ , 25°C
<u>10e</u>	CH ₃		45	55	C ₆ H ₆ , 50°C
			69	31	CHCl ₃ , 25°C
			68	32	Äther, 25°C ^{b)}
<u>10f</u>	OCH ₃		52	48	C ₆ H ₆ , 25°C
			51	49	CHCl ₃ , 25°C
			64	36	Äther, 25°C ^{b)}
<u>10g</u>	CH ₃	61	39	C ₆ H ₆ , 80°C	
		68	32	CHCl ₃ , 25°C	
<u>18g</u>	CH ₃		100	0 ^{c)}	CHCl ₃ , 25°C

a) $\pm 2\%$

b) AgSO_3CF_3 , in allen anderen Fällen AgClO_4

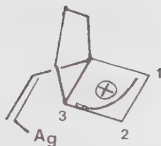
c) ohne Berücksichtigung unidentifizierter Nebenprodukte

I.3.3.4 Einfluß des Lösungsmittels auf die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen

Wie schon im Falle der Umlagerung von 10e und 10g gezeigt, verlangen Lösungsmittel mit steigender Polarität die Reaktion (vgl. Tab.5). Diese Beobachtung läßt sich einfach erklären, wenn man annimmt, daß bessere Solvatation der Ag^+ -Ionen gesenkte katalytische Aktivität bedeutet²⁹⁾.

Wie außerdem aus den Tabellen 5 und 8 hervorgeht, beeinflussen die Lösungsmittel auch die Produktverteilung der Reaktion. Und zwar erhält man beim Arbeiten in relativ unpolaren Lösungsmitteln (CHCl_3 , Äther) eine deutliche Bevorzugung des Hauptproduktes der Reaktion, während in stärker polaren bzw. polarisierbaren Lösungsmitteln das Nebenprodukt stärker in Erscheinung tritt. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei der Umlagerung von 3,3'-Tetramethylen-3,3'-bicyclopropenyl im Arbeitskreis von F.Bickelhaupt gemacht⁶¹⁾. Sie läßt sich zwanglos deuten, wenn man eine nivellierende Solvatation des intermediären Cyclobutenylium-Ions annimmt. Möglicherweise sind auch Lebensdauer und Selektivität der intermediären Ag-organischen Verbindung lösungsmittelabhängig.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 3,3'-Trimethylenbicyclopropenyl von I.J.Landheer, W.H. de Wolf und F.Bickelhaupt beobachtete Umkehrung des Effekts. Sie finden Bevorzugung des Hauptprodukts der Umlagerung in polaren Lösungsmitteln⁶³⁾. Auch diese Beobachtung ist auf einfache Weise deutbar, wenn man bedenkt, daß in der entsprechenden Cyclobutenylium-Zwischenstufe die höhersubstituierte Position bereits Brückenkopfcharakter hat und dadurch zur reaktiveren wird. Solvatation kann in diesem Fall vor allem die Reaktivität der weniger substitu-



ierten Position 1 senken, so daß die Verminderung des Anteils an Nebenprodukt verständlich wird. Bei der Umlagerung von 3,3'-Trimethylen-3,3'-bicyclopropenyl wurde im Gegensatz zu allen anderen Ag^+ -katalysierten Umlagerungen von 3,3'-Bicyclopropenylen beim Arbeiten in Methanol Einbau einer OCH_3 -Gruppe beobachtet. Die Struktur des Abfangprodukts bestätigt die mechanistischen Vorstellungen zu dieser Umlagerung.

Auch wenn nicht völlig ausgeschlossen werden kann, daß in dem System Ag^+ /Methanol/Bicyclopropenyl Protonenkatalyse möglich ist⁶⁴⁾, wird die beobachtete Abfangreaktion erklärbar, wenn man berücksichtigt, daß die Knüpfung einer C-C-Bindung unter Ag-Austritt neue Spannung ins Molekül einführt⁶³⁾.

Ähnlich wie das Lösungsmittel scheint auch das Anion des eingesetzten Ag-Salzes zu wirken. Je geringer dessen Nukleophilie / Basizität ist, desto selektiver verläuft die Umlagerung: Die höchsten Anteile an Produkten der p-Reihe werden beim Arbeiten mit AgSO_3CF_3 in Äther erhalten (vgl. Tab. 5 und 8).

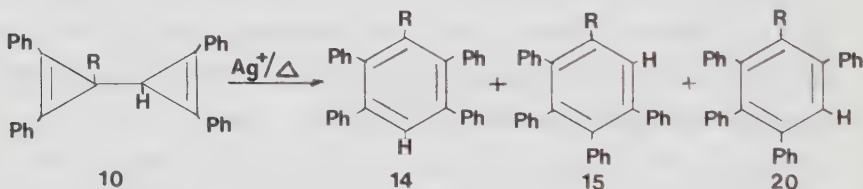
Aus den Versuchen zur Ag-katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen wurde nicht genügend experimentelles Material erhalten, um die Bedeutung einer Beteiligung des Anions evtl. auch für den Gesamtmechanismus abschätzen zu können.

I.3.4 Ag⁺-katalysierte Aromatisierung von 2,3,5,6-Tetraphenyl-dewarbenzolen

I.3.4.1 Experimentelles

I.3.4.1.1 Ag⁺-katalysierte Umlagerung von 10a und 10c bei erhöhten Temperaturen

Wie unter I.3.2.1.1 erwähnt, liefert die Ag⁺-katalysierte Umlagerung der 3,3'-Bicyclopropenyle 10a und 10e in siedendem Benzol auch die m-Benzole 20a und 20e.



Und zwar entsteht aus 10a nach 10h in siedendem Benzol in Gegerwart von AgClO₄ neben dem p-Benzol 14a eine Substanz, die isoliert und durch Vergleich mit der authentischen Verbindung³⁵⁾ als das m-Benzol 20a identifiziert werden konnte. Eine genaue Analyse des Produktverhältnisses erwies sich als nicht möglich: Im NMR-Spektrum lassen sich die zu 14a bzw. 20a gehörenden Signale (nur aromatische Protonen) bei der Integration nicht sauber separieren. Bei dem Versuch, das Gemisch gaschromatographisch zu analysieren, zeigte sich, daß 14a und 20a in der für die Trennung zur Verfügung stehenden Säule (1 % SE 30 auf Chrom.P / 1m) identische Retentionszeiten hatten¹¹⁾. Es konnte aber gezeigt werden, daß eine Mischung von 50% 14a und 50% 20a - beide Verbindungen unabhängig synthetisiert (vgl.Tab.7) - im NMR-Spektrum in CDCl₃ ein Bild der Aromatenprotonen ergab, das dem der Produktmischung sehr ähnlich war.

Lagert man 10e statt bei 55°C in siedendem Benzol oder auch Toluol

in Gegenwart von AgClO_4 um, so findet man, daß die dunkle Reaktionslösung lt. NMR-Spektrum neben 15e und 14e eine weitere Substanz enthält, der in Analogie zum Verhalten von 10a die Struktur 20e zugeordnet wurde.

Da das Auftreten eines Benzols des m-Typs 20 nicht mit dem in Schema VI formulierten Mechanismus der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen 10 in Einklang zu bringen ist, war es wichtig, die Entstehung dieser Benzole zu klären.

Dabei lieferte die Beobachtung einen Hinweis, daß im Falle der Umlagerung von 10e die Summe von 14e / 20e zu dem daneben gebildeten 15e im gleichen Verhältnis stand wie das bei niedrigerer Umlagerungstemperatur gebildete Dewarbenzol 12e (vgl. Tab.5). Daraus konnte geschlossen werden, daß 20e und wahrscheinlich auch 20a unter dem Einfluß von Ag^+ aus den Dewarbenzolen 12e und 12a gebildet werden können.

1.3.4.1.2 Ag^+ -katalysierte Aromatisierung von Dewarbenzolen

Tatsächlich gelingt es, beide Dewarbenzole 12a und 12e in Gegenwart von Ag^+ in ein Gemisch von m-Benzolen 20 und p-Benzolen 14 umzulagern. Behandelt man die aus der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 10e in Benzol von 50°C erhaltene Mischung von 15e und 12e (Ag^+ -frei nach wäßriger Aufarbeitung) von neuem mit AgClO_4 in Benzol und kocht die Reaktionsmischung, so findet man nach 18 h, daß der Anteil an 12e zu 73% zu 20e und zu 27% zu 14e umgelagert hat. Der Anteil an 15e an der Gesamtmischung war konstant geblieben.

Zur Sicherung der Struktur wurde 20e isoliert: Wie Tabelle 5 zeigt, entsteht bei der Umlagerung von 10e in CHCl_3 der höchste Anteil an 12e. Kocht man diese Mischung anschließend mit AgClO_4 ,

so erhält man eine Mischung von 52% 20e, 16% 14e und 32% 15e. Über eine kurze Säule wird die Reaktionslösung von wenig schwarzbraunen Verunreinigungen befreit. Aus CH_3CN kristallisiert eine Mischung 20e/14e aus, aus der nach mehrfachem Umkristallisieren und Auslese der Kristalle 20e rein erhalten werden kann (Schmp. $225-227^\circ\text{C}$, Tab.7).

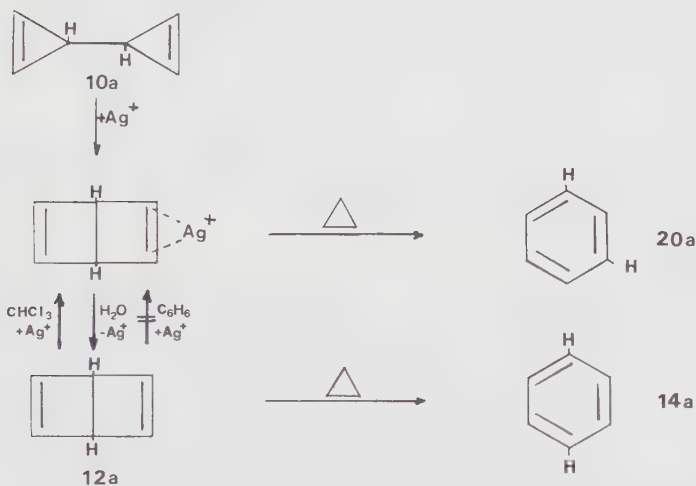
Im Falle des Dewarbenzols 12a ist es nicht so einfach, die Umlagerung zu 20a zu erzielen. Die beobachteten Verhältnisse zeigen, wie wichtig für Ag^+ -katalysierte Umlagerungen Komplexbildungsgleichgewichte $\text{Ag}^+/\text{Solvens} - \text{Ag}^+/\text{Substrat}$ sind. 12a liefert beim Kochen in Benzol mit AgClO_4 nur das Produkt seiner thermischen Umlagerung 14a. Erzeugt man dagegen 12a durch Reaktion von 10a in Gegenwart von AgClO_4 in Benzol/Raumtemperatur, so findet man nach 24 h und wäßriger Aufarbeitung neben wenig 14a nur 12a. Wird die Reaktionslösung aber gekocht, anstatt sie wäßrig aufzuarbeiten, so findet man 20a zu etwa 85% neben 14a. Versuche, obige Reaktionslösung zu erzeugen, indem man 12a mit AgClO_4 in Benzol bei Raumtemperatur 24 h stehenläßt, liefern nach anschliessendem Kochen wieder nur das Produkt der rein thermischen Umlagerung 14a.

Offensichtlich liefert die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 10a ein Dewarbenzol 12a, das noch von Ag^+ komplexiert ist. Dieser Komplex ist in Benzol, das selbst Ag^+ gut komplexiert, nicht zu erzeugen.

Behandelt man dagegen 12a in CHCl_3 mit AgClO_4 und kocht die Lösung, so findet sich das m-Benzol 20a als Hauptprodukt zu ca. 70% neben 14a (Schema X).

Im Falle der OCH_3 -Verbindungen 10d/17d bzw. 12d gelang es nicht, durch Erhöhung der Umlagerungstemperatur bei der Umlagerung von 10d/17d das m-Benzol 20d nachzuweisen. Bedenkt man die geringe thermische Stabilität von 12d, so ist das nicht überraschend (vgl. Tab. 9). Daß 12d die Umlagerungsmöglichkeit zum m-Benzol 20d aber ebenfalls hat, zeigte sich

Schema X



unbezeichnete Positionen sind phenylsubst.

bei einem Versuch mit hochkonzentrierten Lösungen im NMR-Maßstab bei 40°C in C_6D_6 . Innerhalb von 60 min nach Zugabe von AgClO_4 zu der Lösung von 10d/17d entstanden und verschwanden die Signale des Dewarbenzols 12d. Neben kleinen Signalen unidentifieder Produkte und dem Signal des p-Benzols 14d fand sich im Spektrum ein intensives Signal bei 6.95τ . Unabhängig

synthetisiertes 20d erscheint in C_6D_6 ebenfalls bei 6.95 τ (vgl.Tab.9). Gaschromatographie des Inhalts des NMR-Röhrchens zeigte nur einen Peak mit der Retentionszeit von 14d bzw. 20d bzw. einer Mischung von beiden.

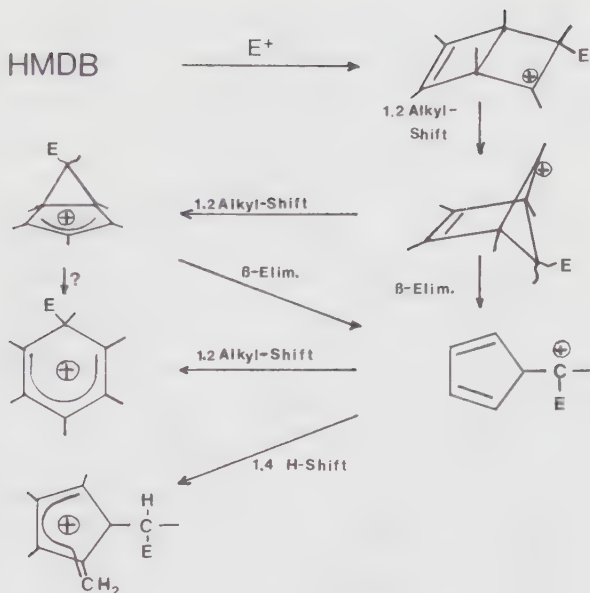
Das Dewarbenzol 12g lagert in Gegenwart von $AgClO_4$ in Toluol von 100°C quantitativ in das p-Benzol 14g um. Die Anwesenheit von 20g in der Reaktionsmischung kann aufgrund des Fehlens zusätzlicher Signale im Methyl- und Phenylbereich des Spektrums ausgeschlossen werden. Da die Umlagerung schon nach 20 h quantitativ abgelaufen war, muß Ag^+ auch diese Reaktion katalysiert haben (vgl.Tab.6).

I.3.4.2 Zum Mechanismus der Ag^+ -katalysierten Aromatisierung von Tetraphenyldewarbenzolen

Die Ergebnisse zeigen, daß Ag^+ -Dewarbenzol-Komplexe nicht nur leichter zu Benzolen öffnen als die freien Dewarbenzole, wie bisher angenommen⁶⁵⁾, sondern daß dabei Gerüstumlagerungen auftreten können. Bei dem bisher vor allem untersuchten Hexamethyldewarbenzol (HMDB) konnten solche Umlagerungen naturgemäß nicht in den Produkten entdeckt werden⁶⁵⁾.

Aus der Chemie von HMDB sind Gerüstumlagerungen unter dem Einfluß kationischer Reagentien bekannt⁶⁶⁻⁷⁰⁾. Schema XI enthält die für HMDB beobachteten Umlagerungen unter dem Einfluß kationischer Reagentien.

Schema XI

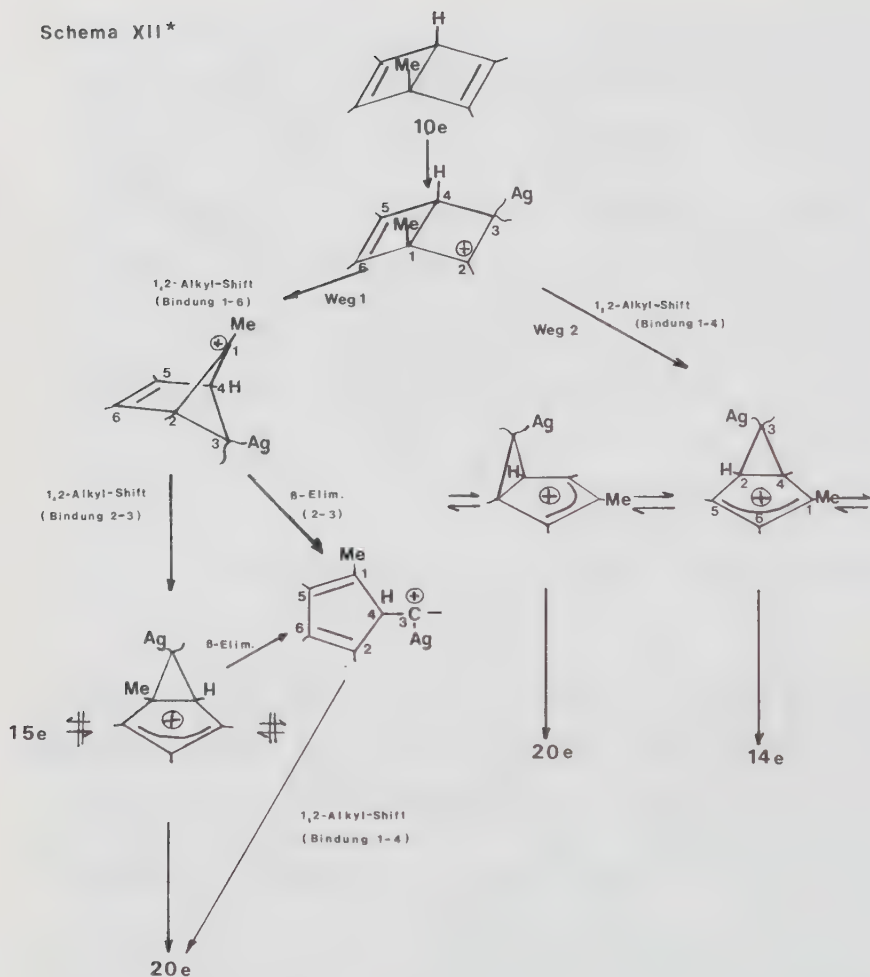


Überträgt man unter der Annahme, daß die Tetraphenyl Dewarbenzole 12 im Sinne von HMDB umlagern und Ag^+ wie die anderen kationischen Reagentien behandelt werden kann, Schema XI auf den Fall der Ag^+ -katalysierten Aromatisierung von 12, so stellt man zweierlei fest:

- Eine kationische Umlagerungssequenz der obigen Art kann nicht zur Bildung von p-Benzolen 14 führen.
- Es fällt auf, daß die ausschließliche Bildung von 20 ohne gleichzeitiges Auftreten von o-Benzolen 15 eine hohe Spezifität der Bindungsverschiebungen in mindestens zwei Umlagerungsteilschritten erfordert.

Da der stets beobachtete Anteil an 14 bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung der Dewarbenzole 12 durchaus der rein thermischen bzw. einer konkurrierenden Ag^+ -katalysierten Umlagerung entstammen kann

Schema XII*



* unbezeichnete Positionen sind phenylsubst.

und die zu postulierenden Bindungsverschiebungen der Ausbildung gut stabilisierter Carbeniumionen parallellaufen, bietet Schema XI eine Erklärungsmöglichkeit für die Entstehung von 20 aus 12 (Weg 1). Eine alternative Deutung der Befunde wird möglich, wenn man annimmt, daß entweder 12 oder generell Dewarbenzole unter der Einwirkung von Ag^+ nicht im Sinne von Schema XI umlagern:

Aus den komplexierten Dewarbenzolen bilden sich direkt die [3.1.0]-Bicyclohexenylm-Ionen 23. Triebkraft könnte eine aktive Beteiligung des komplexierten oder σ -gebundenen Ag an den Bindungsverschiebungen im Sinne einer stabilisierenden Wechselwirkung mit der entstehenden positiven Ladung sein⁷¹⁻⁷³) (vgl. I.3.5). Von [3.1.0]-Bicyclohexenylm-Ionen ist bekannt⁷⁴), daß sie sehr schnell äquilibrieren. Als Folge dieser Äquilibrierung würden bei einem solchen Mechanismus der Umlagerung der Dewarbenzole 12 ausschließlich die Benzole 14 und 20 entstehen, deren statistisches Verhältnis $\frac{14}{20} = \frac{2}{3}$ wäre (Weg 2).

Schema XII faßt die beiden alternativen Möglichkeiten der Ag^+ -katalysierten Aromatisierung der Dewarbenzole 12 zu den Benzolen 20 am Beispiel von 12e zusammen.

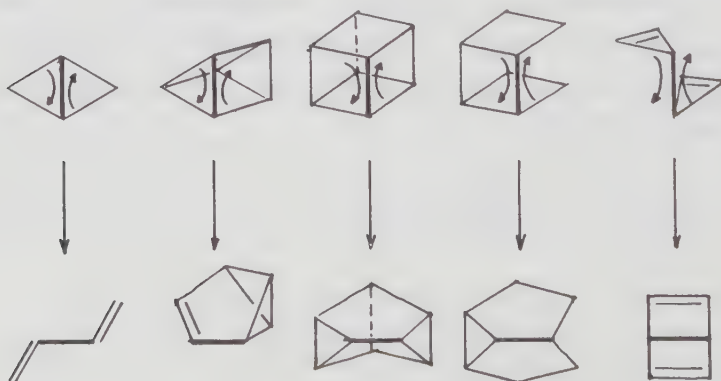
Daß bei der Umlagerung von 12 Versuche, Zwischenstufen mit CH_3OH abzufangen, erfolglos blieben, ist im Einklang mit Beobachtungen, die von anderen Arbeitsgruppen bei Ag^+ -katalysierten Umlagerungen gemacht wurden^{62,64,73}).

1.3.5 Zur katalytischen Rolle des Ag^+ -Ions

1.3.5.1 Die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von Bicyclopropenylen als "bond switching"-Reaktion

Vergleicht man die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von Bicyclopropenylen mit Beispielen von Ag^+ -katalysierter Umlagerungen anderer Systeme aus der Literatur, so stellt man fest, daß sie die Charakteristika eines Großteils dieser Umlagerungen teilt.

- Wie in den Ag^+ -katalysierten Umlagerungen von 1.3-unsubstituierten Bicyclobutanen^{62b)}, Prisman⁷⁵⁾, von verschiedenen Abkömmlingen des Cubans^{29,52,73,76)} und des den Cubanen verwandten syn-Tricyclooctans⁷²⁾ ist in der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen ein Reaktionstyp verwirklicht, der nach Betrachtung der die Edukte mit den Produkten verbindenden Reaktionen " $\sigma_a^2 + \sigma_a^2$ "^{62b,75)} oder "bond switching"^{73,76)} genannt wurde. Für unkatalysierte, konzertierte Prozesse dieser Art wurde auch die Bezeichnung "dyotrope Reaktion, Typ I"⁷⁷⁾ geprägt. Schema XIII verdeutlicht die Verwandtschaft aller obigen Reaktionen.



- Wie in den anderen Fällen legen die bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenyle gemachten Beobachtungen die Annahme einer von Ag^+ initiierten kationischen Umlagerungssequenz nahe. Die katalytische Wirkung von Ag^+ erscheint als die eines spezifischen Elektrophils⁷⁸⁾.

Bicyclopropenyle weisen im Vergleich zu den anderen Ag^+ -katalysiert umgelagerten Molekülen aber auch einige Besonderheiten auf, die Überlegungen zur Spezifität des Umlagerungskatalysators nahelegen, die im folgenden zur Diskussion gestellt werden:

- Die im Vergleich zu Bicyclobutanen und Cubanen größere konformative Beweglichkeit von Bicyclopropenyle rückt die Frage nach der Steuerungsfunktion von Ag^+ stärker in den Vordergrund. Der wie in den anderen Ag^+ -katalysierten Fällen nicht zu beobachtende Einbau von CH_3OH beim Arbeiten in methanolischer Lösung⁶³⁾ begründete Zweifel, daß während der Umlagerung freie Carbeniumionen-Zwischenstufen durchlaufen werden⁷⁹⁾.

- Im Gegensatz zu den gespannten σ -Systemen Bicyclobutan und Cuban sind im Bicyclopropenyl π -Bindungen vorhanden. Die aus einem Angriff von Ag^+ auf eine π -Bindung folgenden Zwischenstufen bzw. Übergangszustände bedingen Fragen nach der Stabilisierung intermediärer Carbeniumionen.

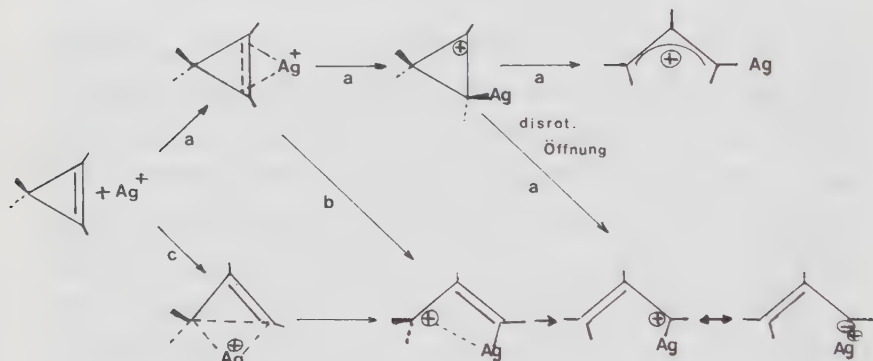
1.3.5.2 Allgemeine Überlegungen zum Einfluß von Ag^+ auf das Reaktionsprofil von Umlagerungen

1.3.5.2.1 Die Ag^+ -katalysierte Öffnung von Cyclopropenen

Der zur Öffnung eines der Cyclopropenringe führende Angriff von Ag^+ (Umlagerungsteilschritt I in Schema VI) soll zum Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen gemacht werden. Wie Schema XIV zeigt, ex-

istieren für diese Ringöffnung unter dem Einfluß von Ag^+ verschiedene Formulierungsmöglichkeiten.

Schema XIV



Im Schema XIV wird verdeutlicht, daß die auf den Angriff eines Elektrophils (das Schema ist nicht auf Ag^+ beschränkt) auf ein Cyclopropen erfolgende Ringöffnung als Folge verschiedener Primärwechselwirkungen Elektrophil-Cyclopropen formulierbar ist. Im Gegensatz zu einigen anderen Systemen⁸⁰⁾ existieren für Cyclopropen keine Berechnungen, welche Art des Primärangriffs die günstigste ist.

Im Einklang mit gewohnten Vorstellungen kann man annehmen, daß der Angriff von Ag^+ unter Ausbildung eines π -Komplexes an der Doppelbindung erfolgt. Es ist dann naheliegend, unter Knüpfung einer C-Ag- σ -Bindung ein Ag-substituiertes Cyclopropylkation zu erzeugen, und die Öffnung des Cyclopropens als erlaubte disrotatorische Öffnung dieses Kations zu erklären^{32,44)}. Im Falle von Bicyclopropenylen kann diese Öffnung die Umlagerung einleiten (Weg a).

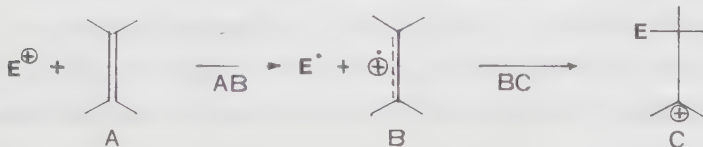
Obwohl eine solche Formulierung rein formaler Natur ist, soll die Diskussion von der Annahme einer realen Ag-Cyclopropylkationen-Zwischenstufe ausgehen. Es ist möglich, daran einige Argumente zur Natur Ag⁺-katalysierter Umlagerungen zu entwickeln.

Ein Ag-Cyclopropylkation wirft sofort zwei Fragen auf:

- Welche seiner beiden möglichen disrotatorischen Ringöffnungen ist begünstigt? Oder nachdem für die Auswahl unter den beiden Möglichkeiten die Substitution des Ringes entscheidend ist: Wie beeinflusst ein Ag-Substituent die Ringöffnung?
- Für die Diskussion eines bei tiefen Temperaturen schnell ablaufenden Prozesses sind Hochenergie-Zwischenstufen wertlos. Wie ist allgemein ein β-Ag-Carbeniumion energetisch einzuordnen? Um erste Anhaltspunkte für die Abschätzung der Energie einer solchen Spezies zu gewinnen, kann man sich an folgendem, allgemein gehaltenen und nicht mechanistisch mißzuverstehenden Schema orientieren.

1.3.5.2.2 Überlegungen zur Energie von β-Ag-Carbeniumionen

Formuliert man den zu einem Carbeniumion führenden Angriff eines Elektrophils auf eine Doppelbindung stufig, so kann man dem Modell sofort einige relevante Energiebeiträge entnehmen:



Teilschritt AB ist in obiger Formulierung ein Redoxprozeß⁷⁵⁾. Er wird günstig, wenn E^+ ein gutes Oxidationsmittel ist. D.h. seine Elektronenaffinität sollte hoch sein bzw. es sollte tiefliegende

leere Energieniveaus haben.

Das organische Molekül sollte ein gutes Reduktionsmittel, d.h. ein energiereiches Molekül mit hochliegenden besetzten Energieniveaus sein.

Teilschritt BC läßt sich in zwei Energiebeträge aufspalten:

Einmal wird die Bindungsenergie einer E-C-Bindung frei, außerdem muß die positive Ladung im organischen Teil von C lokalisiert werden. Teilschritt BC wird günstig, wenn die aus der E-C-Bindung gewonnene Energie groß ist, und wenn Faktoren wie hoher Substitutionsgrad oder Einbeziehung in ein mesomeres System die positive Ladung stabilisieren können. Auch Entspannung des Moleküls kann die Lokalisierung einer positiven Ladung im organischen Teil des Moleküls vorübergehend begünstigen.

Ist E^+ ein Metallion wie z.B. Ag^+ , so werden beide Teilschritte ungünstig. Obwohl Ag^+ ein klassisches Oxidationsmittel der organischen Chemie ist, ist sein Oxidationsvermögen verglichen mit Elektrophilen wie H^+ oder Haloniumionen eher gering.

Über die Energie von Ag-C-Bindungen sind keine Informationen zu erhalten⁸¹⁾. Ganz allgemein ist die Energie einer Metall-C- σ -Bindung aber viel geringer einzustufen als z.B. die Energie einer C-H- oder C-Halogen-Bindung⁸²⁾.

Die obigen Überlegungen erlauben noch nicht, sinnvolle Aussagen zu der Möglichkeit des Auftretens von β -Ag-Carbeniumionen als Zwischenstufen oder Übergangszuständen bei Ag^+ -katalysierten Umlagerungen zu machen.

Einmal wurden in polaren Lösungsmitteln u.U. sehr entscheidende Lösungsmittelleffekte im Modell vernachlässigt.

Zum anderen zeigt genauere Betrachtung von Struktur C, daß auch für unpolare Lösungsmittel im Zusammenhang mit der Stabilisierung

der positiven Ladung nicht nur das C-Gerüst diskutiert werden darf, sondern daß man auch Aussagen über den Effekt des β -gebundenen Elektrophils bezüglich einer möglichen Stabilisierung des Carbeniumions machen muß. Eine solche Stabilisierung ist als hyperkonjugative Stabilisierung durch die benachbarte σ -C-Elektrophilbindung und als anchimere Beteiligung von freien Elektronenpaaren geeigneter Elektrophile vorstellbar.

Zu diesem Problem kann man sich an Untersuchungen orientieren, die an dem Gleichgewicht β -Halocarbeniumion $\rightleftharpoons$ cyclisches Haloniumion gemacht wurden^{83,84}). Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die verbrückten Strukturen in unpolaren Lösungsmitteln stabiler sind als die offenen. Die Stabilitätsunterschiede liegen in der Größenordnung von 1 kcal/mol und sind von der Nukleophilie des Lösungsmittels abhängig⁸⁴).

Kommt man jetzt auf das Elektrophil Ag^+ zurück und bedenkt die geringe Energie einer C-Ag-Bindung und die dem Oxidationsvermögen parallel laufenden Elektronegativitätsunterschiede C^+ - Hal^+ einerseits und C^+ - Ag^+ andererseits, so sieht man, daß für das Elektrophil Ag^+ das entsprechende Gleichgewicht ganz auf der Seite der verbrückten Struktur liegen wird, wobei die positive Ladung im wesentlichen auf dem Ag^+ lokalisiert bleibt⁸⁵⁻⁸⁷). Oder anders ausgedrückt, der Übergang vom π -Komplex in ein β -Ag-Carbeniumion (einen σ -Komplex) ist für das vergleichsweise nur schwach elektronegative Elektrophil Ag^+ ein ungünstiger Prozeß⁸⁸).

I.3.5.2.3 Schlußfolgerungen

Man kann jetzt auf die an Schema XIV entwickelte Fragestellung zurückkommen:

Weg a erfordert, daß infolge des Angriffs von Ag^+ auf das π -System ein leeres p-Orbital entsteht, dessen Wechselwirkung mit der gegenüberliegenden σ -Bindung des Dreirings zur disrotatorischen Öffnung des Cyclopropylkations führt. Die Entleerung eines p-Orbitals ist wahrscheinlich wegen des ungünstigen Elektronenübergangs zum Ag^+ trotz des Gewinns an Spannungsenergie (- 13 kcal/mol¹⁹⁾) ein ungünstiger Prozeß. Vergleicht man die Ergebnisse der beiden möglichen Disrotationen, so sieht man, daß bei einer exo-Stellung des σ -gebundenen Ag im Allylkation keine Möglichkeit besteht, die positive Ladung im Sinne einer verbrückten Struktur zu stabilisieren. Bei einer endo-Stellung ist eine solche Stabilisierung möglich und sie erscheint deshalb günstiger.

Kann der Elektronenübergang weitgehend vermieden werden, indem Ag und positive Ladung auf der Reaktionskoordinate immer in Kontakt bleiben, sollte eine Absenkung der Übergangszustände eines solchen Reaktionsweges zu erwarten sein, die u.U. zur Bevorzugung eines solchen Weges gegenüber alternativen führen kann. Für Schema XIV bedeutet das, daß Weg b, auf dem eine Wechselwirkung des komplexierten Ag^+ mit den Elektronen der σ -Bindung des Dreirings direkt zu dem Ringöffnungsprodukt mit Ag in endo-Stellung führt, anstelle von Weg a beschritten werden kann. Sind am Ring sterisch anspruchsvolle Substituenten vorhanden, ist vorstellbar, daß im Falle der Ag^+ -katalysierten Öffnung Produkte entstehen, die beim Angriff elektrophilerer Elektrophile, die weniger stark zu einer Stabilisierung positiver Ladung durch Verbrückung neigen, aus sterischen Gründen nicht beobachtet werden.

I.3.5.3 Ein mechanistisches Modell

I.3.5.3.1 Andere mechanistische Vorschläge

In welchem Verhältnis stehen obige Vorstellungen zu den bisher geäußerten Überlegungen zur Funktion von Ag^+ bei der Umlagerung energiereicher Moleküle? Eine Zusammenfassung der bisherigen Vorschläge findet sich bei L.A.Paquette⁷³⁾.

Da im obigen stets eine für die Umlagerung wichtige Wechselwirkung von Ag^+ mit zwei C-Atomen angenommen wird, ähnelt obiges Bild dem Vorschlag von R.Pettit⁷²⁾. Eine stets symmetrische Verbrückung der positiven Ladung entspräche einem konzertierten Prozeß, wie er für die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von syn-Tricyclooctan formuliert wurde⁷²⁾. Weiter unten wird gezeigt, daß die orbitalsymmetrischen Voraussetzungen für einen solchen Prozeß gegeben sind.

Eine symmetrische Verbrückung stellt aber erstens eine unnötige Einschränkung dar, zweitens ist sie aufgrund der normalerweise unterschiedlichen Natur der verbrückten Zentren unwahrscheinlich. Der in diesem Kapitel zur Diskussion gestellte mechanistische Vorschlag entspricht einer Betrachtungsweise, in der die Steuerfunktion von Ag^+ als innere Solvation der im C-Gerüst wandernden Ladung durch das σ -gebundene Ag beschrieben wird. Diese Solvation kann zu einer Bevorzugung von unter Einfluß von anderen Elektrophilen nicht beobachteten Reaktionswegen führen, konkurriert aber in ihrer Bedeutung mit anderen die positive Ladung stabilisierenden Einflüssen wie Konjugation, Substitution und auch externe Solvation durch das Lösungsmittel. Die Untersuchungen zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Cubanen konzentrierten sich auf stabili-

sierende Wechselwirkungen mit dem organischen Teil des Moleküls^{29,73,76,78}).

1.3.5.3.2 Die Steuerung von Umlagerungen unter Ag^+ -Katalyse

Die gesamte Ag^+ -katalysierte Umlagerung läßt sich in diesem Bild folgendermaßen beschreiben: Durch die Komplexierung der unter energetischen und sterischen Gesichtspunkten günstigsten Bindung durch Ag^+ wird die Elektrophilie der Enden dieser Bindung so erhöht, daß sie durch benachbarte Bindungen angreifbar werden. Der beobachtete Effekt, den Substituenten in der Position auszuüben scheinen, von dem die Bindung loswandert⁷⁸), wird so zwanglos verständlich. Wandert wie in den Fällen von "bond switching" Reaktionen die direkte Nachbarbindung, so entsteht die neue positive Ladung in einem Bereich, wo sie sofort durch Wechselwirkung mit dem σ -gebundenen Ag stabilisiert werden kann, was gleichbedeutend mit dem Transport der ursprünglich komplexierten Bindung an das Nachbarzentrum ist. Im Sinne einer wechselseitigen S_N -Reaktion kann hierbei Ag^+ einen "push-pull"-Effekt ausüben, was die Bevorzugung solcher Reaktionen verständlich macht. Da sich bei einer solchen Umlagerung das Molekül entspannt, sind die neugeknüpften Bindungen fester, was bedeutet, daß sie schwerer oxidierbar bzw. komplexierbar sind. Der Austritt von Ag^+ (ähnlich einer reduktiven Eliminierung^{89,90}) ist natürliche Folge davon - der Katalysator wird wieder frei.

1.3.5.4 Ag^+ -Katalyse und verbotene Grundzustandsreaktionen

Die "bond switching" Reaktionen lassen sich am einfachsten anhand der für "dyotrope Reaktionen, Typ I" abgeleiteten Auswahlprinzipien behandeln⁷⁷). Diese besagen, daß eine zweifache suprafaciale Wande-

rung der beiden Reste an der stationären C-C-Bindung nur dann erlaubt ist, wenn einer der beiden Reste unter Retention, der andere unter Inversion wandert, da diese Art der Umlagerung den Charakter eines erlaubten $[\sigma^2_s + \sigma^2_a]$ -Prozesses hat.

Nun hat Dewar gezeigt⁹¹⁾, daß das gegenseitige Umwandlungsverbot zweier Moleküle in der Topologie der Orbitale dieser beiden Moleküle fundamental verankert ist und sich auch nicht durch Formulierung stufiger Prozesse einfach umgehen läßt. Das hat zur Folge, daß es gleichgültig ist, mit Hilfe welcher Methode das Umwandlungsverbot abgeleitet wurde, da alle zwangsläufig zu äquivalenten Aussagen führen⁹¹⁾.

Unter der einschränkenden Annahme, daß bei einer solchen Behandlung nicht möglicherweise wesentliche Effekte der an der eigentlichen Umlagerung nicht beteiligten Bindungen vernachlässigt wurden⁹²⁾, führt unter Anwendung der oben für "dyotrope Reaktionen" gewonnenen Aussagen die Betrachtung der Ag^+ -katalysierten Umlagerungen zu dem Schluß, daß alle diese Umlagerungen als Grundzustandsreaktionen verboten wären. In den meisten der Ag^+ -katalysiert umgelagerten Moleküle erzwingen die sterischen Verhältnisse in den polycyclischen Systemen eine Wanderung der Reste im verbotenen Sinne unter Retention. Deshalb ist von besonderem Interesse, daß obige Aussage auch für Bicyclobutane gilt, in denen die erlaubte Reaktion nicht wegen zusätzlicher sterischer Einschränkungen von vornherein ausgeschlossen ist^{62b,79,93)}.

Offensichtlich werden die für die thermischen Grundzustandsreaktionen gültigen Beschränkungen bei Einwirkungen von Ag^+ aufgehoben, und das Beispiel von Bicyclobutanen zeigt, daß sogar eine Bevorzugung von verbotenen Prozessen zu beobachten ist.

Mango⁷⁹⁾ hat die Woodward-Hoffman-Regeln auf übergangsmetallkataly-

sierte Reaktionen angewendet und gezeigt, daß rein thermisch verbotene Reaktionen dann als katalysiert erlaubt erscheinen, und daß die hierbei gewonnenen Aussagen nicht an die Annahme von konzertierten Prozessen gebunden sind. Van der Lugt⁹³⁾ bezweifelt die Übertragbarkeit der Woodward-Hoffman-Regeln auf Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen und beschreibt die Übergangsmetallkatalyse als Konfigurationswechselwirkung der elektronischen Zustände des organischen Moleküls und des Metalls.

Die entscheidende Eigenschaft des Übergangsmetalls ist in beiden Fällen das Vorhandensein von d-Orbitalen nahezu jeder beliebigen Symmetrie in einem relativ schmalen Energiebereich.

Ohne neue Annahmen machen zu müssen, lassen sich auch die Ag^+ -katalysierten "bond switching" Reaktionen erklären. Das vorn zur Diskussion gestellte Modell einer kationischen Umlagerungssequenz stellt keine Probleme orbitalsymmetrischer Natur:

Zu dem durch Komplexierung einer Bindung mehr oder weniger positionierten Zentrum verschiebt sich unter beginnender Entspannung des Moleküls die Nachbarbindung unter Retention des wandernden C-Atoms im Sinne einer 1,2-sigmatropen Alkylwanderung¹⁴⁾. Das ursprünglich an dieses Zentrum gebundene C-Atom ist unter Erhaltung seiner ursprünglichen Konfiguration am Ag fixiert, das zum eigentlichen wandernden Zentrum wird. Da das Ag-Atom genügend besetzte d-Orbitale der erforderlichen Symmetrie besitzt, ist diese Wanderung zum Nachbarn nicht behindert. Die Knüpfung der neuen C-C-Bindung erfordert jetzt eine Umordnung der Orbitalphasen. Zu diesem Zeitpunkt der Reaktion ist der Übergangszustand aber wahrscheinlich schon lange überschritten und dem durch Konfigurationswechselwirkungen erleichterten Austritt des Ag^+ -Ions sollte nichts entgegen-

stehen⁹³⁾. Die für die "bond switching" Reaktion nötige Inversion eines der wandernden Reste hat sich unbeobachtbar am σ -gebundenen Ag vollzogen.

1.3.5.5 Die Steuerungsfunktion von Ag^+ bei der katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen

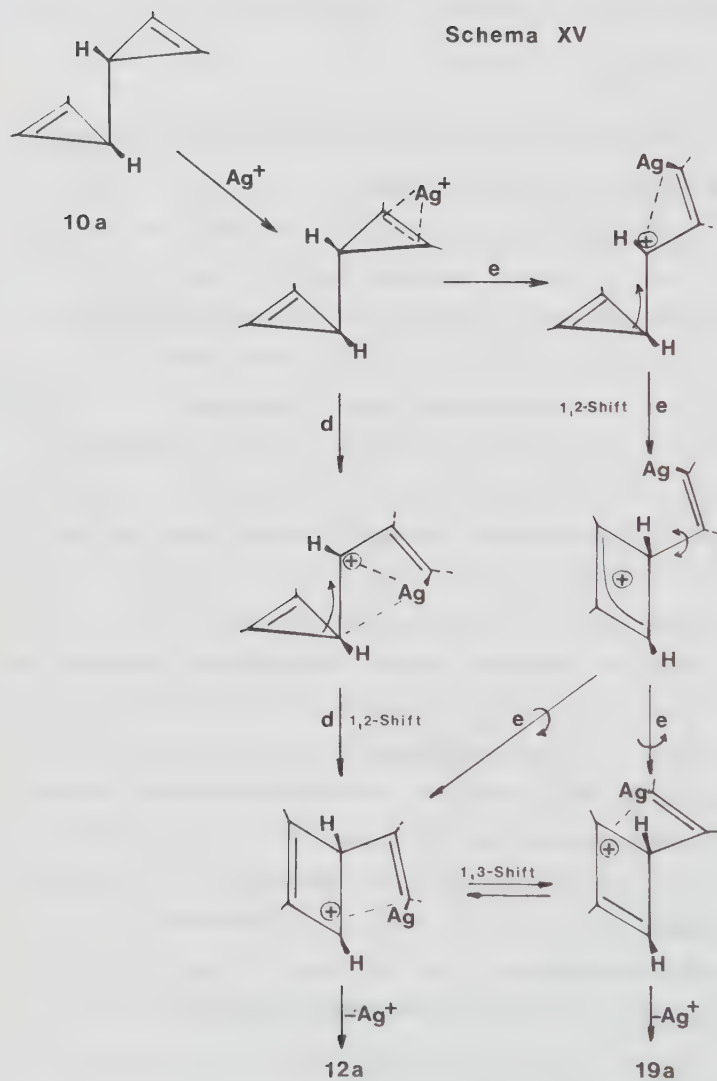
Schema VI zum Mechanismus der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen enthielt keine Aussagen zur Stereochemie. Nimmt man eine Steuerungsfunktion von Ag^+ während der Umlagerung an, so legt man damit die Stereochemie in ganz bestimmtem Sinne fest. Die Konsequenzen des obigen mechanistischen Vorschlags für die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von Bicyclopropenylen werden in Schema XV deutlich gemacht. Es sei aber betont, daß die verfügbaren experimentellen Daten nicht ausreichen, sichere Aussagen über die Realität eines solchen Mechanismus zu machen.

Die Umlagerung wird durch die Ag^+ -katalysierte Öffnung eines der beiden Cyclopropenringe im Sinne von Weg b in Schema XIV eingeleitet. Es zeigt sich, daß auch unter Annahme einer endo-Stellung des σ -gebundenen Ag die weitere Stereochemie der Umlagerung noch nicht festgelegt ist. Es lassen sich zwei Umlagerungswege formulieren, von denen Weg e ohne einen Steuereffekt von Ag auskommt. Auf Weg d bleibt entsprechend dem obigen mechanistischen Vorschlag die positive Ladung immer im Bereich des σ -gebundenen Ag.

Wie Schema XV zeigt, beinhaltet Weg d folgende Aussagen:

- Die Umlagerung auf Weg d ist ein hochgeordneter least-motion-Prozeß.
- Sie ist völlig analog zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Cuban.
- Die positive Ladung wird auch im Cyclobutenyliumteil nie ganz frei. Das Ausbleiben von Abfangreaktionen mit CH_3OH wird so ver-

Schema XV



ständig.

- Der primäre Kontakt des σ -gebundenen Ag kommt mit der 3'-Position zustande. Möglicherweise ergibt sich daraus eine zusätzliche Bevorzugung dieser Position im Vergleich zur 1'-Position, wenn die positive Ladung in der 3'-Position schlecht stabilisiert ist. Daß im Falle der Umlagerung von 10a und 10d die aus der Reaktion mit der 3'-Position hervorgegangenen Dewarbenzole 12a bzw. 12d zu einem höheren Prozentsatz entstehen, als Beobachtungen an solvolytisch erzeugten Diphenylcyclobutenyliumionen erwarten ließen, könnte hierauf ein Hinweis sein^{44,47}).
- Die Wechselwirkung mit der 1'-Position kommt durch eine 1,3-Ver-schiebung zustande, die für Ag als wanderndes Zentrum erlaubt sein sollte.
- Durch 3,3'-Verbrückung eingeführte konformative Einschränkungen sind für die Umlagerung kein Hindernis^{61,63,73}).
- Damit Weg d mit den experimentellen Befunden im Einklang ist, muß angenommen werden, daß im Ringerweiterungsschritt jede der beiden Bindungen des zweiten Ringes wandern kann⁵⁷) (vgl. Schema IX).

I.3.6 Zusammenfassung von Kapitel I.3

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß die Ag^+ -katalysierte Umlagerung Bicyclopropenyl $\rightarrow$ Dewarbenzol eine Reaktion von großer Anwendungsbreite ist. Sie ermöglichte seit ihrer Entdeckung die Synthese von 15 Dewarbenzolen (6 davon im Rahmen der vorliegenden Dissertation), von denen einige nach den bisher bekannten Dewarbenzolsynthesen nicht zu erzeugen gewesen wären.

Es zeigte sich, daß sich offensichtlich nur akzeptorsubstituierte Bicyclopropenyle nicht umlagern lassen.

Die Einflüsse von Substituenten und Umlagerungsbedingungen auf Produktverteilungen und Geschwindigkeiten der Reaktion wurden aufgrund der vorliegenden Arbeit abschätzbar, so daß eine planmäßige Anwendung der Reaktion für synthetische Zwecke möglich sein sollte.

Der aus den während der Untersuchung gemachten Beobachtungen abgeleitete Mechanismus für die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von Bicyclopropenylen ist mit allen experimentellen Befunden in Einklang zu bringen. Er kann in seinen Grundzügen als bewiesen angesehen werden. Während der Arbeiten wurde auch noch eine bisher unbekannte Isomerisierungsmöglichkeit von Dewarbenzolen unter Ag^+ -Katalyse entdeckt.

Im Verlaufe der Untersuchungen wurde es immer wieder nötig, sich prinzipielle Überlegungen zur Natur Ag^+ -katalysierter Umlagerungen zu machen. Dabei wurde ausgehend von einer zu beobachtenden Spezifität des Katalysators Ag^+ mit Hilfe qualitativer Überlegungen eine Modellvorstellung zur Natur der Ag^+ -katalysierten Umlagerungen entwickelt. Da die hierbei gemachten Annahmen über das

hinausgehen, was sich experimentell belegen läßt und das relative Gewicht der diskutierten Wechselwirkungen auf qualitativer Basis nicht zu bestimmen ist, kann dieses Modell nicht mehr als die Formulierung eines Diskussionsbeitrags sein, der u.U. zur endgültigen Klärung des Problems wertvolle Denkanstöße enthält.

I.4 Die thermische Umlagerung von 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenylen

I.4.1 Einleitung

Nach der Entdeckung der zu Benzolen fñhrenden thermischen Isomerisierung von 3,3'-Bicyclopropenylen durch R.Breslow^{9,10,11)} dauerte es fast 10 Jahre, bevor diese Umlagerung wieder untersucht wurde, obwohl nach Veröfentlichung der Woodward-Hoffmann-Regeln und nach neuen Ergebnissen zur Prismanchemie der von R.Breslow vorgeschlagene Umlagerungsmechanismus (Schema I) auf Kritik gestoßen war^{5b)}. Die Entdeckung, daß das als Zwischenstufe der thermischen Umlagerung von 10a postulierte Dewarbenzol 12a^{10,11)} durch Ag⁺-katalysierte Umlagerung von 10a zugänglich wurde¹⁸⁾, ließ hoffen, daß eine parallel zur Untersuchung der Ag⁺-katalysierten Umlagerung gefñhrte Untersuchung der thermischen Umlagerung von Bicyclopropenylen neue Aussagen zur Natur dieser Umlagerung möglich machen würde.

I.4.2 Vergleichende Betrachtung von thermischer und Ag⁺-katalysierter Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen

Die ersten Untersuchungen zeigten, daß beide Umlagerungen bemerkenswerte Ähnlichkeiten aufwiesen.

Tabelle 12: Thermische und Ag⁺-katalysierte Umlagerung von Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenylen

Verbindung	Umlagerung	o-Reihe	p-Reihe
<u>10a</u>	thermisch	7% ¹¹⁾	93% ¹¹⁾
	Ag ⁺ -katalysiert	5% ^{a)}	95% ^{a)}
<u>10e</u>	thermisch ^{b)}	30% ^{32)c)}	70% ^{32)c)}
	Ag ⁺ -katalysiert	31% ^{a)}	69% ^{a)}

a) vgl. Tabelle 11 b) in Benzol oder Toluol

c) Mittelwert; ohne Berücksichtigung von ca. 6-8% m-Benzol

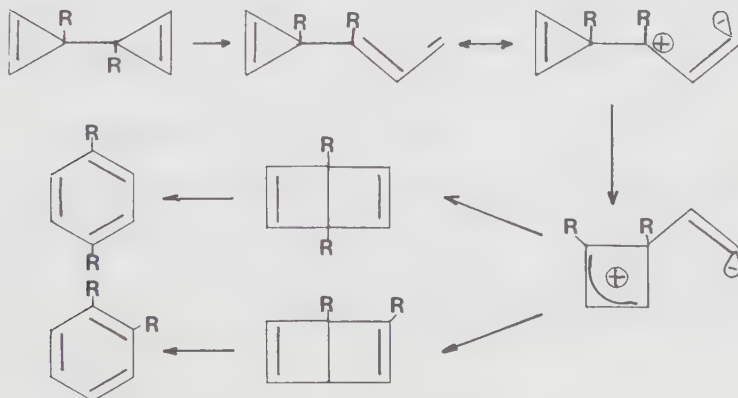
Wie Tabelle 12 zeigt, sind die Produktgemische der thermischen und der Ag^+ -katalysierten Umlagerung der Bicyclopropenyle 10a und 10e von sehr ähnlicher Zusammensetzung³²⁾.

Außerdem ließ sich die CN-Verbindung 10b weder thermisch noch Ag^+ -katalysiert zu den entsprechenden Benzolen umlagern³⁸⁾.

Diese Befunde waren unter Zugrundelegung des Breslowschen Mechanismus nur schwer zu verstehen, legten aber den Verdacht nahe, daß thermische und Ag^+ -katalysierte Umlagerung nahe verwandte Prozesse sind³²⁾.

Diese Überlegungen führten zur Formulierung des in Schema XVI beschriebenen Mechanismus für die thermische Bicyclopropenylumlagerung³²⁾, der dem der Ag^+ -katalysierten Umlagerung sehr ähnlich war, die Widersprüche des Breslowschen Mechanismus vermied, eine befriedigende Deutung der bisher bekannten experimentellen Befunde ermöglichte und Erfahrungen aus der Cyclopropenchemie verarbeitete.

Schema XVI



Grundgedanke des in Schema XVI festgehaltenen mechanistischen Vorschlags war, die symmetrieverbotene $[\pi^2s + \pi^2s]$ - Cycloaddition durch die aus der Cyclopropenchemie bekannte Retrocarbenspaltung⁹⁴⁾ eines der beiden Cyclopropenringe zu ersetzen. Über die elektronische Struktur des entstehenden Vinylcarbens war wenig bekannt^{94,95)}, es wurde angenommen, daß es als Singulettcarben entstand und sich durch verschiedene Grenzstrukturen beschreiben läßt. Aus der dipolaren Grenzstruktur heraus wird sofort verständlich, daß auf die Retrocarbenspaltung des ersten Ringes die Ringerweiterung des zweiten im Sinne einer Cyclopropenylcarbinyll- $\rightarrow$ Cyclobutenyl-Kation-Umlagerung⁴⁷⁾ folgt. Abreaktion des entstandenen inneren Ionenpaares zu den isomeren Dewarbenzolen schließt sich als produktbestimmender Schritt der Umlagerung an, die durch Aromatisierung der Dewarbenzole abgeschlossen wird.

Zur Stützung des Mechanismus wurde versucht, im Falle von 10e das postulierte Dewarbenzol 12e als Produkt der thermischen Umlagerung nachzuweisen. Tatsächlich fand sich bei der Umlagerung von 10e in siedendem $(CH_2)_2Cl_2$, die nach 4 Wochen zu den erwarteten Benzolen führte ($15e/14e = 30/70$), das Dewarbenzol 12e als Zwischenprodukt in der Reaktionslösung. Der Nachweis von 12e erfolgte NMR-spektroskopisch; da 12e aus der Ag^+ -katalysierten Umlagerung bekannt war, war der Nachweis eindeutig. So war z.B. die Zusammensetzung der Reaktionslösung nach 331 h: 57% 10e, 9% 12e, 13% 15e und 21% 14e³²⁾. Diese Beobachtung schien den Mechanismus in Schema XVI stark zu stützen.

I.4.3 Zum Auftreten von Dewarbenzolen als Zwischenstufen der thermischen Aromatisierung von Bicyclopropenylen

I.4.3.1 Allgemeines

Seit der Formulierung des obigen Mechanismus von uns und im Arbeitskreis von F.Bickelhaupt^{56,61,63}) gemachte Erfahrungen mit thermischen Umlagerungen von 3,3'-Bicyclopropenylen machen es nötig, den in Schema XVI formulierten mechanistischen Vorschlag in Frage zu stellen.

- Der Nachweis des Dewarbenzols 12e während der Umlagerung von 10e³²⁾ in $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ ist für die Aufklärung des Mechanismus der rein thermischen Umlagerung von 3,3'-Bicyclopropenylen ohne Wert.
- Es zeigte sich, daß die Komplexität der Umlagerung viel größer ist, als Schema XVI andeuten kann.
- Es wurden aber auch Hinweise darauf erhalten, daß Schema XVI einen der möglichen Reaktionswege beschreibt, auf dem 3,3'-Bicyclopropenyle zu Benzolen isomerisieren^{63,96)}.
- Während Dewarbenzolz Zwischenstufen weiterhin in ihrer Bedeutung umstritten sind, häufen sich die Argumente dafür, daß die Umlagerung durch die Öffnung eines der Cyclopropenringe eingeleitet wird.

I.4.3.2 Einschränkungen früherer Schlüsse

I.4.3.2.1 Zum Nachweis des Dewarbenzols 12e bei der Umlagerung von 10e in $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$

Das im Falle der Umlagerung von 10e in $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ beobachtete Dewarbenzol 12e³²⁾ war mit Sicherheit kein Produkt einer rein thermischen Isomerisierung:

- Bei dem Versuch, den qualitativen Nachweis von 12e durch kinetische Messungen zu stützen, zeigte es sich, daß die Werte für die thermische Umlagerung von 10e auch in neutralen Lösungsmitteln wie Benzol schlecht zu reproduzieren waren. Spuren von Sauerstoff scheinen neben anderen Verunreinigungen die Geschwindigkeit und Produktverteilung der Umlagerung von 10e beeinflussen zu können. Aus der Größenordnung der für 10e und 12e erhaltenen Umlagerungsgeschwindigkeit ergibt sich aber, daß 12e während der Umlagerung von 10e nie die in $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ beobachteten Stationärkonzentrationen erreichen sollte.

- Erfahrungen mit Alkylchloriden als Medium für thermische Umlagerungen zeigen, daß eine in diesen Lösungsmitteln mögliche spezielle Säurekatalyse Umlagerung zu den gleichen Produkten bewirken kann, die in Gegenwart von Ag^+ entstehen⁹⁷⁾. Der Versuch, durch vorheriges Reinigen des Lösungsmittels über basisches Al_2O_3 Säurespuren fernzuhalten, war unzureichend gewesen.

- Es war nicht bei strengem Ausschluß von Licht gearbeitet worden, was nach neueren Erfahrungen aber nötig erscheint, wenn man eine rein thermische Umlagerung beobachten will³¹⁾.

- Schließlich konnten unter den Produkten der thermischen Umlagerung von 10e in Benzol oder Toluol eindeutig Spuren des m-Benzols 20e NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Aus allen obigen Gründen kann der Nachweis des Dewarbenzols 12e bei der Umlagerung von 10e in $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ nicht zur Stützung eines mechanistischen Vorschlags für die thermische Umlagerung von Bicyclopropenylen herangezogen werden.

I.4.3.2.2 Hinweise auf einen komplexen Umlagerungsverlauf

Für die thermische Umlagerung des Dimethylbicyclopropenyls 10g wurde eine stark von der der Ag^+ -katalysierten Umlagerung abweichende Zusammensetzung des Produktgemisches erhalten.

<u>10g</u>	Thermische Umlagerung	:	<u>14g/15g</u>	10/90 ^{a)}
	Ag^+ -katalysierte Umlagerung:		<u>14g/15g</u>	= 68/32 (CHCl_3) ^{b)}

a) Mittelwert der Produktgemische der Umlagerung von 10g bei 110°C und 120°C

b) vgl.Tab.5

Während die geringeren Abweichungen im Falle der Umlagerungen von 10e damit erklärt werden konnten, daß bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 10e in Benzol ein anderer Cyclopropenring im Einleitungsschritt der Umlagerung geöffnet wurde als im thermischen Fall³²⁾, entfällt dieses Argument für 10g aufgrund der höheren Symmetrie der Verbindung. Hier muß die Abweichung bedeuten, daß entweder generell Bicyclopropenyle in ihrem Verhalten unter Ag^+ -Katalyse und bei Thermolyse nicht vergleichbar sind, oder daß bei der Umlagerung von 10g andere Faktoren eine Rolle spielen als bei den vorher bearbeiteten Bicyclopropenylen 10a und 10e.

- Als eine nicht zu Benzolen führende thermische Reaktion von 3,3'-Bicyclopropenylen wurde von W.H.de Wolf, I.J.Landheer und F.Bickelhaupt⁵⁶⁾ und von R.Weiß und H.Kölbl³¹⁾ eine Cope-Umlagerung nachgewiesen.

Der Nachweis dieser Cope-Umlagerung bedeutet, daß das Bicyclopropenylsystem einen ursprünglich nicht berücksichtigten Freiheitsgrad besitzt, der eine einfache Interpretation der Produktverhältnisse der thermischen Umlagerungen nur anhand von Schema XVI fragwürdig macht^{11,56)}.

I.4.3.3 Hinweise auf Dewarbenzolzwischenstufen

In den beiden folgenden Arbeiten finden sich experimentelle Hinweise darauf, daß der in Schema XVI formulierte Mechanismus - möglicherweise neben anderen - physikalische Realität besitzt. I.J.Landheer, W.H.de Wolf und F.Bickelhaupt fanden unter den Nebenprodukten der Pyrolyse des 3,3'-Trimethylen-3,3'-bicyclopropenyls 24 das 1.4-Trimethyldewarbenzol 25. Die Bildung von 25 ist angesichts der Gespanntheit dieses Dewarbenzols bemerkenswert⁶³⁾.



N.J.Turro, R.G.Bergman und Mitarbeiter⁹⁶⁾ fanden soeben, daß bei der Thermolyse von 3,3'-Dimethyl-3,3'-bicyclopropenyl aus einer nachweisbaren Zwischenstufe Triplett-Xylole entstehen und postulierten als deren Vorstufen die entsprechenden Dewarbenzole^{96,98)}. Die Thermolyse dieser Dewarbenzole führt ebenfalls zu Triplett-Xylole, während bei der Thermolyse von Benzvalenen und Prismen keine Chemilumineszenz beobachtet wird. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß von weiteren zu diskutierenden Zwischenstufen eine ebenfalls die Beobachtungen erklären kann⁹⁶⁾.

I.4.3.4 Die Bicyclopropenylumlagerung und das Problem der Öffnung von Cyclopropenringen

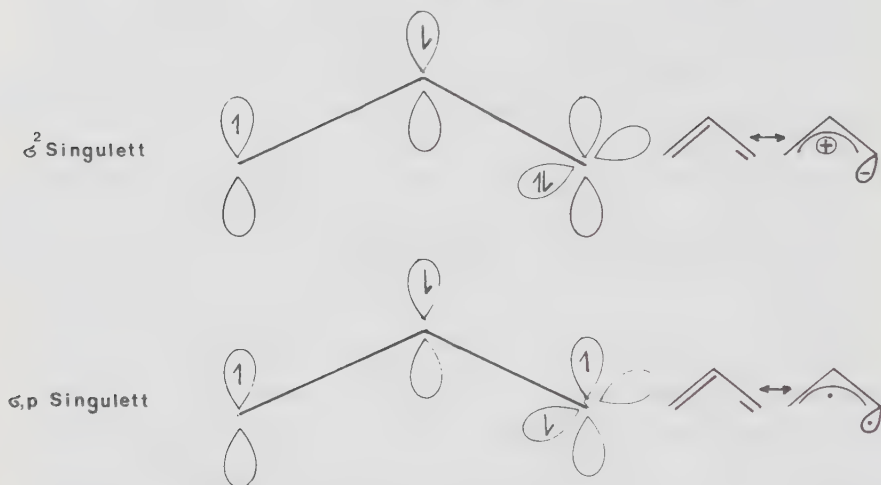
Daß bei der thermischen Umlagerung von Bicyclopropenylen die Öffnung eines der beiden Cyclopropenringe eine Rolle spielt, zeigen die Untersuchungen der Pyrolysen von 3,3'-Tetramethylen- und

3,3'-Trimethylen-3,3'-bicyclopropenyl^{61,63}). Dabei entstehen nur z.T. Produkte, die sich von der Aromatisierung des Bicyclopropenyls ableiten. Die anderen, durch Fragmentierung oder Hydridabstraktion entstandenen Produkte leiten sich von der Öffnung eines der beiden Ringe ab^{61,63}).

Der genaue elektronische und konformative Zustand der durch Öffnung eines der beiden Ringe entstandenen Spezies ist wahrscheinlich ein Schlüsselproblem der thermischen Bicyclopropenylumlagerung.

Srinivasan⁹⁹) nimmt an, daß die Produkte der Öffnung von Cyclopropenen als Diradikale zu beschreiben sind, während Bergman⁹⁴) aus Untersuchungen zur thermischen Isomerisierung bzw. Racemisierung von 1,3-Diäthylcyclopropen schloß, daß die thermische Öffnung zu einer als Vinylcarben beschreibbaren Zwischenstufe führt. Über Vinylcarbene ist wenig bekannt⁹⁵). EHMO-Berechnungen von R.Hoffmann¹⁰⁰) und experimentelle Befunde von H.D.Roth und E.Wasserman¹⁰¹) weisen darauf hin, daß der Grundzustand ein Triplett ist. Aus der thermischen Öffnung eines Cyclopropenringes könnte ein Vinylcarben aber primär als Singulett entstehen^{101,106}). Für die Diskussion von Singulett-Vinylcarbenen ist wichtig zu bedenken, daß die diskutierten diradikalischen⁹⁴) und dipolaren³²) Grenzstrukturen zwei verschiedene, "orbital-isomere"⁹¹) elektronische Zustände beschreiben. Die diradikalische Formulierung ist dem σ, p -Singulettzustand¹⁰⁰), die dipolare dem σ^2 -Singulettzustand zuzuordnen, die chemisch durchaus verschiedene Reaktivität zeigen und für die Bildung verschiedener Produkte verantwortlich sein können.

Die beiden tiefsten Singulett-Zustände des Vinylcarbens:



Welcher der elektronischen Zustände bei der Öffnung einer Cyclopropeneinheit letztlich erreicht wird, kann mit der Substitution des Cyclopropens u.U. variieren.

Der in Schema XVI vorgeschlagene Mechanismus erscheint nur sinnvoll, wenn man als reaktiven Zustand das σ^2 -Singulettcarben¹⁰⁰⁾ annimmt³²⁾, da nur dieses die Voraussetzungen für eine Cyclopropenylcarbinylum→Cyclobutenylum-Umlagerung bietet⁴⁷⁾.

Verdrillte diradikalische⁹⁹⁾ bzw. Triplett¹⁰⁶⁾ und σ, p -Singulett-Vinylcarben-Zwischenstufen lassen in Analogie zu den Beobachtungen zum Cyclopropylcarbinyl-System keine Ringerweiterungsreaktion des Typs Cyclopropenylradikal → Cyclobutenylradikal erwarten⁹⁶⁾.

Sollte es sich herausstellen, daß der in Schema XVI vorgeschlagene Umlagerungsmechanismus über Dewarbenzol-Zwischenstufen tatsächlich den Hauptweg beschreibt⁹⁶⁾, auf dem 3,3'-Bicyclopropenyle aromatisieren, hätte das auch Konsequenzen für die Annahme, die man bezüglich der elektronischen Struktur der Ringöffnungsprodukte von einfachen Cyclopropenen zu machen hätte^{94-96, 99-101, 106)}.

I.4.4 Die thermische Umlagerung des 3,3'-Dimethyl-1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyls 10g

I.4.4.1 Einleitung

Orientierende Versuche hatten gezeigt, daß die Bicyclopropenyle 10e und 10g mit vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten umlagern, während das aus 10g durch Ag^+ -katalysierte Umlagerung erzeugte Dewarbenzol 12g thermisch bedeutend stabiler ist als das aus 10e erzeugte 12e.

Diese Beobachtungen ließen hoffen, daß im Falle von 10g eine Entscheidung möglich werden könnte, ob bei der thermischen Umlagerung von Bicyclopropenylen entsprechend dem in Schema XVI formulierten mechanistischen Vorschlag stets Dewarbenzole durchlaufen werden. Zu diesem Zweck wurden die kinetischen Daten der Umlagerung von 10g bestimmt.

I.4.4.2 Kinetik der thermischen Aromatisierung von 10g

Bei vier verschiedenen Temperaturen wurde die zeitliche Abnahme der Konzentration von 10g in d_6 -Benzol gegen einen inneren Anisolstandard ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Für jede der Temperaturen folgte die Umlagerung einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung¹⁰²⁾. Nachdem die Umlagerungen innerhalb der ^1H -NMR-Nachweisgrenzen quantitativ abgelaufen waren, wurde das Lösungsmittel d_6 -Benzol abgezogen und wegen der besseren Auflösung die Zusammensetzung der Produktmischungen aus den integrierten ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 bestimmt (vgl.Tab.13).

Tabelle 13: ^1H -NMR-Spektren der Umlagerungsprodukte von 10g in CDCl_3 und C_6D_6

Verbindung	Chemische Verschiebungen der CH_3 -Gruppen in den ^1H -NMR-Spektren (τ -Werte)	
	in CDCl_3	in C_6D_6
<u>10g</u>	8.40	8.21
<u>12g</u>	8.31	8.28
<u>14g</u>	8.20	7.94
<u>15g</u>	7.85	7.85
<u>18g</u>	7.58	7.82
<u>19g</u>	8.95	8.88
	7.79	7.97

Außerdem wurden für zwei der Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten der Aromatisierung des Dewarbenzols 12g bestimmt.

Tabelle 14: Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerung von 10g und 12g

Umlagerungs- temperatur T °C	RG-Konstanten		Produktver- teilung <u>14g/15g</u>
	von <u>10g</u> $k_1 \times 10^5 (\text{sek}^{-1})$	von <u>12g</u> ^{c)} $k_2 \times 10^5 (\text{sek}^{-1})$	
110 ^{a)}	0.39	0.72	1 / 6.9
120 ^{b)}	1.03	1.21	1 / 10
130 ^{b)}	2.28		
140 ^{b)}	5.78		

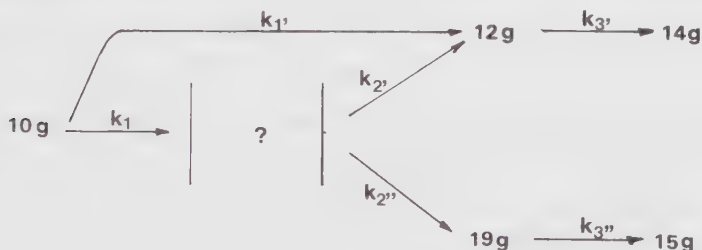
a) Temperaturkonstanz $T \pm 0.5^\circ\text{C}$

b) Temperaturkonstanz $T \pm 0.1^\circ\text{C}$

c) Wegen der Schwerlöslichkeit des entstehenden 14g konnte die Umlagerung nur in der Anfangsphase (bis $3/4 t_{1/2}$) verfolgt werden.

Das Ziel der kinetischen Untersuchung war (neben der Klärung der unterschiedlichen Produktverteilungen von Ag^+ -katalysierter und thermischer Umlagerung von 10g) eine halbquantitative Abschätzung der Chancen, den in Schema XVI formulierten Mechanismus durch Nachweis von 12g verifizieren zu können. Zu diesem Zweck wurde die günstigstenfalls zu erwartende Konzentration von 12g im Laufe der thermischen Umlagerung von 10g unter Auswertung der kinetischen Daten aus Tabelle 14 mittels des kinetischen Schemas XVII berechnet.

Schema XVII



Unabhängig voneinander wurden experimentell bestimmt:

k_1 als Geschwindigkeit der Abnahme der Konzentration von 10g (Tab.14)

k_3' als Umlagerungsgeschwindigkeit des Dewarbenzols 12g (Tab.14)

k_3'' als Umlagerungsgeschwindigkeit des Dewarbenzols 19g. Aus dem bei 55°C ermittelten Wert von $k_3'' = 1.22 \times 10^{-4} \text{ sek}^{-1}$ wird deutlich, daß keine Chance besteht, 19g mit den üblichen spektroskopischen Techniken nachzuweisen.

Das Verhältnis $k_2'/k_2'' = a$ kann aus der Analyse des Produktgemischs als Verhältnis 14g/15g erhalten werden¹⁰²⁾.

Vereinfachend wurde angenommen, daß k_2' bzw. k_2'' so groß sind, daß ihr Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit von 12g vernachlässigt werden kann. Außerdem wurde nicht berücksichtigt, daß 10g im thermischen Cope-Gleichgewicht mit 18g steht. Unter diesen Voraussetzungen kann eine maximale Bildungsgeschwindigkeit k_1 für die Bildung

des Dewarbenzols 12g definiert werden: $k_1' = (1/1 + \frac{1}{a}) \cdot k_1$

Für die zeitliche Änderung von 12g ergibt sich als Differenz von Bildungs- und Aromatisierungsgeschwindigkeit der Ausdruck¹⁰²⁾:

$$d[\underline{12g}] / dt = k_1' [c_o] e^{-k_1' t} - k_3' [\underline{12g}] \quad (I)$$

Integration dieser Differentialgleichung liefert für die Konzentration von 12g zu jedem Zeitpunkt t der Umlagerung den Ausdruck:

$$[\underline{12g}] = \frac{k_1'}{k_3' - k_1'} [c_o] (e^{-k_1' t} - e^{-k_3' t}) \quad (II)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (I) und (II) können Maximalkonzentrationen $c_{\max}$ von 12g und der Zeitpunkt $t_{\max}$ des Erreichens dieser Maximalkonzentration errechnet werden¹⁰²⁾.

Tabelle 15: Errechnete Maximalkonzentrationen von 12g bei der thermischen Umlagerung von 10g

Umlagerungs- temperatur	$t_{\max}$ (sek)	$c_{\max}^a)$ (% c_o)
110 C	1.86×10^5	3,8
120 C	8.95×10^4	3,3

a) c_o ist die Anfangskonzentration von 10g bzw. die Summe aller Verbindungen in der Reaktionslösung

Während der thermischen Umlagerung von 10g wurden in den ¹H-NMR-Spektren keine Anzeichen für das Vorliegen kleiner Stationärkonzentrationen von 12g entdeckt. Allerdings war nicht auszuschließen, daß ein schwaches Signal von 12g neben dem von 10g nicht genügend aufgelöst worden war, da die Signale der beiden Verbindungen in d₆-Benzol nur 4 Hz voneinander getrennt erscheinen (vgl. Tab.13). Wenn sich in einem solchen Fall die Anwesenheit von 12g

auch als systematische Abweichung von einer Reaktion erster Ordnung bezüglich der Abnahme von 10g hätte äußern müssen, wurde doch noch eine gesonderte Probe von 10g bei 120°C für 24 h 40 min (errechnetes $t_{\text{max } 120} = 24 \text{ h } 52 \text{ min}$) in Benzol umgelagert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde die Produktmischung in CDCl_3 ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Sie bestand jetzt aus ca. 40% 10g, 55% 15g und 5% 14g. Es konnten aus dem Spektrum keine Hinweise auf Spuren von 12g gewonnen werden. Auch das Produkt der Cope-Umlagerung von 10g, das Bicyclopropenyl 18g, war nicht nachzuweisen (vgl.Tab.13)^{31,56}. Die obigen Beobachtungen sind ein starkes Indiz dafür, daß bei der Bildung von 14g durch thermische Umlagerung von 10g nicht 12g durchlaufen wird.

Bedenkt man allerdings, die oben erwähnten Vereinfachungen und besonders den Umstand, daß die Berechnung der Maximalkonzentration c_{max} die ausschließliche Gültigkeit von Schema XVI für die Bildung von 14g aus 10g voraussetzt, so lassen die obigen Befunde weder eine Bestätigung noch eine Widerlegung der physikalischen Realität des dort formulierten Mechanismus zu.

Eine Deutung der Umlagerung wird aber nach Betrachtung der Aktivierungsparameter möglich. Für diese Deutung ist gerade das Nichtauftreten von 12g als Vorläufer für 14g charakteristisch.

1.4.4.3 Die Aktivierungsparameter der thermischen Umlagerung von 10g

Aus den für vier verschiedene Temperaturen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Tab.14) erhält man durch graphische und rechnerische Auswertung für die thermische Umlagerung von 10g folgende Aktivierungsparameter¹⁰³):

$$E_A = 28 \pm 1.5 \text{ kcal/mol} \quad \log A = 10.65 \pm 0.5$$

$$\Delta H^\ddagger = 27.5 \pm 1.5 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S^\ddagger = -12.2 \pm 1.5 \text{ cal/grad.mol}$$

In Schema XVI wird die Retrocarbenspaltung eines der Cyclopropenringe als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der thermischen Umlagerung angenommen. Demzufolge sollten die obigen Werte mit für einfache Cyclopropene ermittelten vergleichbar sein. Tabelle 16 faßt die in der Literatur zu findenden Aktivierungsparameter für Isomerisierungsreaktionen von Cyclopropenen zusammen.

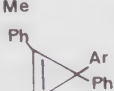
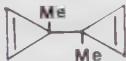
Vergleich der Daten in Tabelle 16 mit den aus der Umlagerung von 10g ermittelten zeigt, daß die für die Ringöffnung von Cyclopropenen gefundenen Aktivierungsenergien in den meisten Fällen deutlich höher liegen als der für die Umlagerung von 10g gefundene Wert. Zusammen mit der hohen negativen Aktivierungsentropie spricht das gegen eine einfache Ringöffnung als einleitenden Schritt der Umlagerung, obwohl auch für einfache Cyclopropenisomerisierungen manchmal hohe negative Werte für die Aktivierungsentropien erhalten wurden, die nicht befriedigend erklärt werden konnten^{94,104,106}), und die unterschiedlichen Substituenteneinflüsse nur schwer abzuschätzen sind. Dagegen sind die obigen Werte den für die Cope-Umlagerung von 26 erhaltenen sehr ähnlich⁵⁶).

I.4.4.4 Deutung der experimentellen Befunde

I.4.4.4.1 Cope-Umlagerung und Dewarbenzol-Zwischenstufen

Von dem Gleichgewichtspartner von 10g bei der Cope-Umlagerung, dem reinen, photolytisch erzeugten 18g ist bekannt³¹), daß es beim Erhitzen unter Bedingungen, unter denen 10g vergleichsweise stabil ist, in eine 50/50-Mischung von 10g und 15g umlagert³¹). Die von

Tabelle 16: Aktivierungsparameter von thermischen Isomerisierungen von Cyclopropenen

Cyclopropen	E_A (kcal/mol)	$\log A$	$\Delta S^\ddagger$ cal/grad.mol	Literatur- zitat
	35.2 ± 1.3	12.13		104)
	34.7 ± 1.2	11.4		104)
	37.6 ± 1.2	13.3 ± 0.5		99)
	36.6 ± 0.85	13.0 ± 0.4		99)
	39.0 ± 1.35	13.4 ± 0.6		99)
	39.97 ± 2.00	12.5 ± 0.8		99)
	40 ± 1	14.0 ± 0.5		105)
	32.6 ± 1.5	11.8 ± 1	$-10.5 \pm 1^a)$	94)
	(32.2 ± 1.5)	$(10.4 \pm 1)^b)$		94)
	29.8 ± 1.1		-17.8	106)
	37 ± 2			96)
26	$26.5 \pm 0.5^c)$		-13.5 ± 1	56)

- a) Aus den bei Lit. 94) angegebenen k-Werten der Racemisierung errechnet b) Werte für die Isomerisierung
c) Aktivierungsenergie für die Cope-Umlagerung

R.Breslow hergestellte, zu 18g analoge Diäthylverbindung lagert thermisch ebenfalls bevorzugt unter Bildung des Benzols vom o-Typ um¹¹⁾).

Diese Befunde sprechen zusammen mit den kinetischen dafür, daß der hohe Anteil von 15g als Folge der Cope-Umlagerung $10g \rightleftharpoons 18g$ aus 18g oder aus einer der Cope-Umlagerung und der Aromatisierung gemeinsamen Zwischenstufe gebildet wird.

Um die Konsequenzen des Mechanismus aus Schema XVI für die thermische Umlagerung von 18g abzuschätzen, kann man sich an dem für die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 18g formulierten Schema IX orientieren. Daraus geht hervor, daß 15g nur dann entsteht, wenn der Reaktionsweg AA beschritten wird, und daß neben 15g als Nebenprodukt 14g gefunden werden sollte.

Es läßt sich begründen, daß wegen der Methylgruppe in 1-Position¹⁰⁴⁾ (vgl.Tab.16) und der Erhaltung der Stilbeneinheit gerade Reaktionsweg AA im thermischen Fall bevorzugt beschritten werden sollte. Auf diesem Weg entsteht 14g nicht aus 12g, sondern aus 21. Auch wenn sich nur ein Teil der Menge von 14g auf diese Weise bildet, wird klar, daß 12g nicht nachgewiesen werden konnte. 21 ist wahrscheinlich thermisch instabil und auch die Voraussetzungen der kinetischen Auswertung sind dann nicht mehr gültig.

I.4.4.4.2 Mechanistische Alternativen

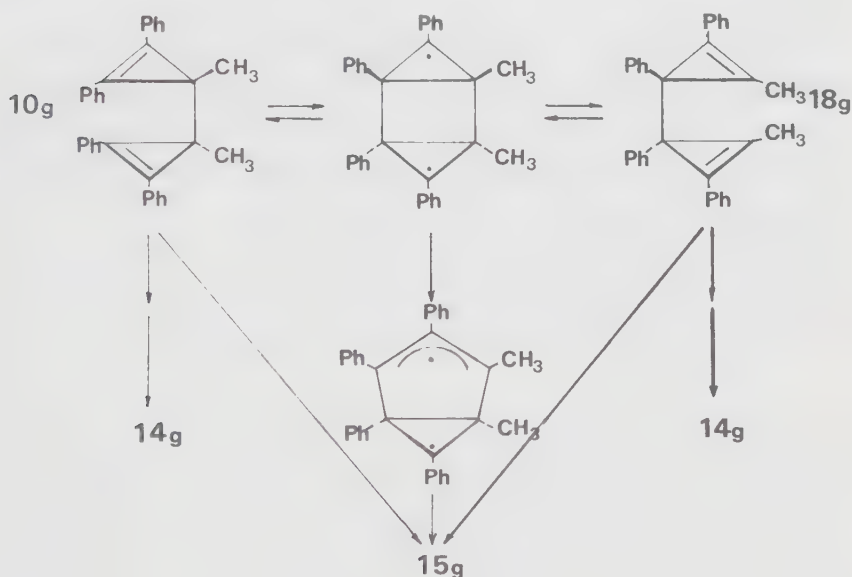
Angesichts der Möglichkeit, daß auch für die Öffnung eines der Cyclopropenringe von 18g die erforderliche Aktivierungsenergie zu hoch sein könnte, sollte auch noch eine alternative mechanistische Erklärung diskutiert werden.

Sie folgt aus Überlegungen zur Natur der Cope-Umlagerung bei dem hochgespannten Bicyclopropenylsystem^{31,107)}, die davon ausgehen, daß

spezielle Substituenteneffekte einen stufigen Verlauf der Cope-Umlagerung bewirken können¹⁰⁷⁾. Im Falle der Bicyclopropenyl-Cope-Umlagerung könnte eine diradikalisch formulierte Zwischenstufe von einer Entspannung des Gesamtmoleküls profitieren³¹⁾.

Schema XVIII illustriert, wie sich die thermische Umlagerung von 10g dann erklären läßt¹¹⁾.

Schema XVIII



Aus Schema XVIII geht hervor, daß sich die Bildung von 14g nicht aus der Zwischenstufe der Cope-Umlagerung erklären läßt. Das bedeutet zwangsläufig, daß bei einem solchen Mechanismus die Benzole 14g und 15g aus mindestens zwei miteinander konkurrierenden Prozessen entstehen. Tragen diese Prozesse unabhängig voneinander dazu bei, daß 10g umlagert, sollte sich das bei der graphischen Er-

mittlung der Aktivierungsenergie der Umlagerung als systematische Abweichung von der Geraden äußern können. Für die Umlagerung von 10g wurde eine solche Beobachtung nicht gemacht. Allerdings genügt die Zahl von vier Meßpunkten nicht, hieraus mechanistische Schlüsse zu ziehen.

Die Beteiligung des in Schema XVIII vorgeschlagenen Mechanismus an der Bildung von 15g bleibt eine offene Frage, die auch aus den Untersuchungen zur thermischen Umlagerung von 10g nicht beantwortet werden kann. Dasselbe gilt für andere mechanistische Vorschläge, die für die thermische Umlagerung von Bicyclopropenylen gemacht wurden oder denkbar sind (Beteiligung von Benzvalen-Zwischenstufen 44,61,63) oder Aromatisierung analog zur Triazinbildung aus Cyclopropenylazid¹⁰⁸).

I.4.5 Zusammenfassung von Kapitel I.4

Aufgrund der beobachteten Analogien von Ag^+ -katalysierter und thermischer Umlagerung von Bicyclopropenylen wurde ein mechanistisches Konzept für die thermische Aromatisierung von Bicyclopropenylen entwickelt. Charakteristika dieses Konzepts sind zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung analoge Dewarbenzolzwisehenstufen.

Versuche, dieses mechanistische Konzept durch Nachweis der Dewarbenzolzwisehenstufen zu verifizieren, scheiterten aus dem prinzipiellen Grund der relativen thermischen Instabilität der Dewarbenzole. Auch die Widerlegung des mechanistischen Konzepts war nicht möglich. Eine dem Anschein nach gegen das Konzept sprechende Abweichung der Produktverteilungen der Ag^+ -katalysierten und thermischen Umlagerung eines Bicyclopropenyls konnte erklärt werden, indem eine Cope-Umlagerung wahrscheinlich gemacht und damit in den Zusammenhang zur thermischen Umlagerung gestellt werden konnte.

Aus den Überlegungen zu den elektronischen Voraussetzungen für das Auftreten von Dewarbenzolzwisehenstufen ergab sich, daß das Problem der thermischen Bicyclopropenylumlagerung nicht vom Problem der Öffnung von Cyclopropenen zu trennen ist.

Schließlich mußten auch mögliche Alternativmodelle in Erwägung gezogen werden, die aber in dieser Arbeit nur skizziert wurden.

II (CH)₅C⁺-Verbindungen

Die Umlagerung des 3-(3'-Cyclopropenyl)cyclopropenylium-Kations

II.1 Allgemeines

Am Beispiel von substituierten Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenylen untersuchten wir Valenzisomerisierungen gespannter Verbindungen in der (CH)₆-Reihe. Bei der Synthese der verschiedenen 3,3'-substituierten 3,3'-Bicyclopropenyle kam dem Cyclopropenylcyclopropenylium Tetrafluoroborat 16a eine Schlüsselstellung zu.

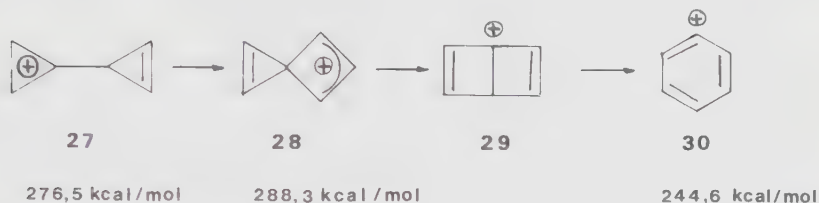
Dieses Kation 16a und das entsprechende methylsubstituierte Kation 16e können nun als substituierte Vertreter von 27 einer eigenen Reihe valenzisomerer Kationen (CH)₅C⁺ zugeordnet werden, deren prominentester Vertreter das Phenylkation 30 ist⁴⁰⁾.

Wie Schema XIX zeigt, verbindet 27 und 30 eine dreistufige Umlagerungssequenz von 1.2-Verschiebungen. Inwieweit sich diese rein topologische Verwandtschaft als beobachtbare Umlagerung äußern könnte, war schwer abzuschätzen, da über die energetischen Verhältnisse der Zwischenstufen 28 und 29 nichts bekannt war. Es konnte aber davon ausgegangen werden, daß 27 deutlich energiereicher ist als 30.

Soeben wurde eine MINDO/3-Studie zu C₆H₅⁺-Verbindungen fertiggestellt, nach der 28 um 11.8 kcal/mol energiereicher ist als 27, das wiederum um 31.9 kcal/mol energiereicher als 30¹⁰⁹⁾ ist. Die berechneten Bildungsenthalpien sind in Schema XIX unter den entsprechenden Verbindungen angeführt.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß in MINDO/3-Rechnungen die Spannung kleiner Ringe und die Stabilität aromatischer Systeme unterschätzt werden²²⁾, und daß Substituenteneffekte die energie-

tischen Verhältnisse von Kationen stark verändern können, sind



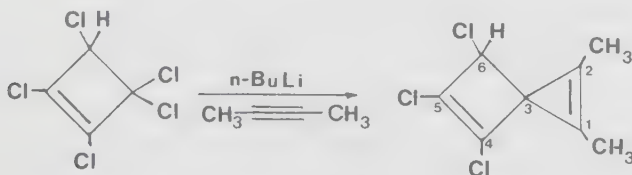
obige Berechnungen nur wenig geeignet, Voraussagen über das Verhalten von 16a und 16e zu machen.

Tatsächlich zeigte das Experiment, daß 16a und 16e bereits unter milden Bedingungen in die Spirokationen 31a und 31e umlagern⁴⁰⁾. Dagegen wurde nie eine Weiterumlagerung über die Stufe der Spirokationen hinaus beobachtet.

Durch Abfangen der Spirokationen mit geeigneten Nukleophilen konnte eine Reihe verschieden substituierter Spiroverbindungen erhalten werden.

II.2 Herstellung von 1,2,4,5-Tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-dienen

Die ersten Vertreter der theoretisch interessanten^{110,111)} Spiro[2.3]hexa-1,4-diene wurden von F.Semmelhack¹¹¹⁾ 1971 durch Totalsynthese erhalten



Die Umlagerung von Cyclopropenylcyclopropenyl-Kationen öffnet einen anderen Weg in diese Verbindungsklasse, der auf einfache Wei-

se die Herstellung einer großen Anzahl in 6-Position verschiedenen substituierter Spiro[2.3]hexa-1,4-diene erlaubt.

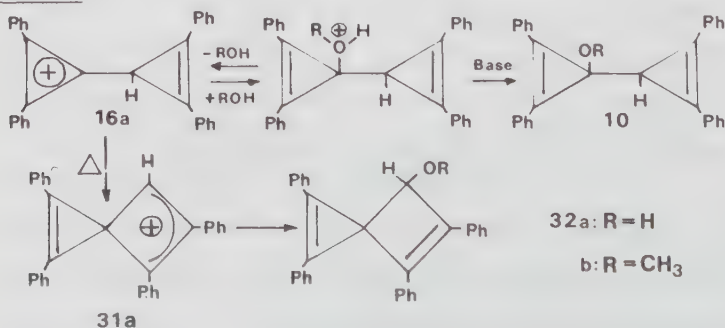
Wie Schema II zeigt, entstehen durch Umsetzung von 16a mit Nukleophilen die 3,3'-Bicyclopropenyle 10 und die 1,3'-Bicyclopropenyle 17. Will man die Umlagerung von 16a zu dem Spiro[2.3]hexadienylium-Kation 31a beobachten, darf die Nukleophilie des Reaktionsmediums nicht so groß sein, daß bereits mit 16a irreversible Reaktion zu den Bicyclopropenyle 10 und 17 eintritt.

Es zeigte sich, daß es genügt, bei der Umsetzung von 16a mit Hydroxylverbindungen ROH ($R = H, CH_3$) ohne Basezusatz bei nur wenig erhöhten Temperaturen zu arbeiten.

- Kocht man 16a in CH_2Cl_2 unter Zusatz von wenig CH_3OH oder Wasser, so findet man nach 16 h nach Ausschütteln mit Wasser und Abziehen des Lösungsmittels die NMR-spektroskopisch reinen Verbindungen 32a bzw. 32b als helle Öle, aus denen die kristallinen Verbindungen aus Äther/n-Hexan in 75% Ausbeute erhalten werden können.

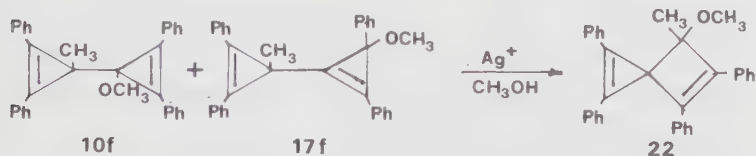
Offensichtlich bewirkt die bei der Reaktion von 16a mit ROH freiwerdende Säure Reversibilität der Anlagerung, so daß die Umlagerung von 16a zum Spirokation 31a eintreten kann. Das aus der Umlagerung entstehende heißere Kation 31a reagiert jetzt auch mit Nukleophilen, die von 16a nicht irreversibel angegriffen wurden.

Schema XX



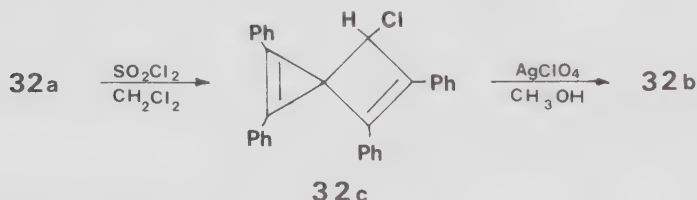
Das methylsubstituierte Kation 16e lagert bedeutend leichter um als 16a. Seine Lösungen sind schon bei 0°C nicht stabil. Der Grund für die leichtere Umlagerung ist in der Methylgruppe zu sehen, die die positive Ladung im entstehenden Spiro[2.3]hexadienyl-Ion 31e stabilisieren kann. Das bedeutet gleichzeitig aber auch eine geringere Reaktivität von 31e gegenüber Nukleophilen. Es gelingt nicht, durch Umlagerung von 16e in Gegenwart von CH₃OH aus dem Spirokation 31e die entsprechende Spiroverbindung 22 zu erhalten. Stattdessen wird Dimerisierung von 16e unter Bildung tiefgefärbter Verbindungen beobachtet²⁷⁾.

- Geht man dagegen von dem Gemisch der OCH₃-substituierten Bicyclopropenyle 10f 17f aus und erzeugt das Kation durch Ag⁺-katalysierte Ätherspaltung in Methanol, wird die Spiroverbindung 22 in guter Ausbeute (vgl.Tab.10) zugänglich. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion wurde im Zusammenhang mit der Ag⁺-katalysierten Umlagerung von OCH₃-substituierten Bicyclopropenyle diskutiert (vgl.Schema V). Die dabei gemachten Beobachtungen sprechen dafür, daß auf diesem Wege auch die von einer Reaktion von 31e mit Wasser abzuleitende OH-Verbindung zugänglich sein sollte (vgl.Tab.10).



- Eine weitere Möglichkeit, die Substituenten in der 6-Position des Spiro[2.3]hexa-1,4-diens zu variieren, bietet die Umsetzung der OH-Verbindung 32a mit SOCl₂/K₂CO₃ in absolutem CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur. In glatter Reaktion wird die OH-Gruppe durch Chlor ersetzt.

Während verschiedene erfolglose Umsetzungsversuche der chlorierten Spiroverbindung 32c mit Nukleophilen darauf hinweisen, daß 32c unter S_N2 -Bedingungen stabil ist, gelingt es, durch Umsetzung mit $AgClO_4$ das Chloratom in 32c unter Ausfällung von $AgCl$ gegen andere Gruppen auszutauschen. So liefert die Reaktion von 32c mit $AgClO_4$ in Methanol die OCH_3 -Verbindung 32b.



II.3 Umlagerungsreaktionen des Kations 16a in aromatischen Lösungsmitteln

II.3.1 Allgemeines

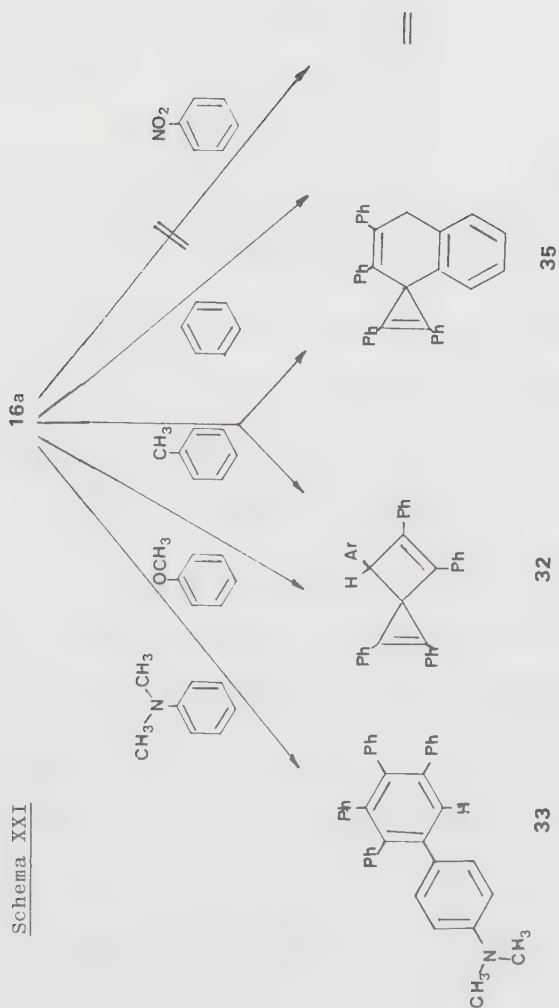
Die Reihe der substituierten Benzole bietet die Möglichkeit, den kationischen Verbindungen 16a bzw. 31a aus einer Gruppe verwandter Verbindungen Nukleophile nahezu jeder beliebigen Reaktivität als Abfangpartner anzubieten.

Lagert man 16a bei 110°C in verschiedenen aromatischen Lösungsmitteln um, so beobachtet man in Abhängigkeit von der Nukleophilie des Aromaten die Bildung verschiedener Produkte. (Schema XXI)

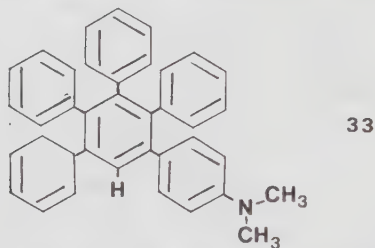
II.3.2 Umlagerung von 16a in N,N-Dimethylanilin

Gibt man 16a zu Dimethylanilin von 110°C , arbeitet nach 5 min die Lösung durch Zugabe verdünnter Salzsäure und CH_2Cl_2 auf, so isoliert man aus Äther eine Verbindung, der aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur des "o-(p-N,N-Dimethyl-

Schema XXI



anilino-)tetraphenylbenzols" 33 zugeordnet werden kann und die in mindestens 80% Ausbeute aus dem eingesetzten 16a entstanden war.



- Die Verbindung 33 schmilzt bei 228-231°C und weist im Massenspektrum als einzigen bei Normalverstärkung intensiven Peak den Molekülpeak bei 501 m/e auf.

- Das ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigt ein Signal für die Dimethylaminogruppe bei 7.17 τ (s, 6H), vier Signale für vier verschiedene Phenylreste bei 2.88 τ (s, 5H), 3.14 τ (s, 5H), 3.18 τ (s, 5H) und 3.24 τ (s, 5H) sowie das für p-disubstituierte Benzole typische Doppeldublett des p-N,N-Dimethylanilinoestes bei 3.00 (d, 2H) und 3.50 τ (d, 2H) mit der Kopplungskonstante von $J=9$ Hz. Das ^1H -NMR-Spektrum ist nicht mit dem symmetrischeren "p-Benzol" zu vereinbaren, könnte aber noch zu dem entsprechenden "m-Benzol" passen. Die Entscheidung zugunsten des "o-Benzols" läßt sich aufgrund der Ähnlichkeit dreier der vier Phenylreste rechtfertigen.

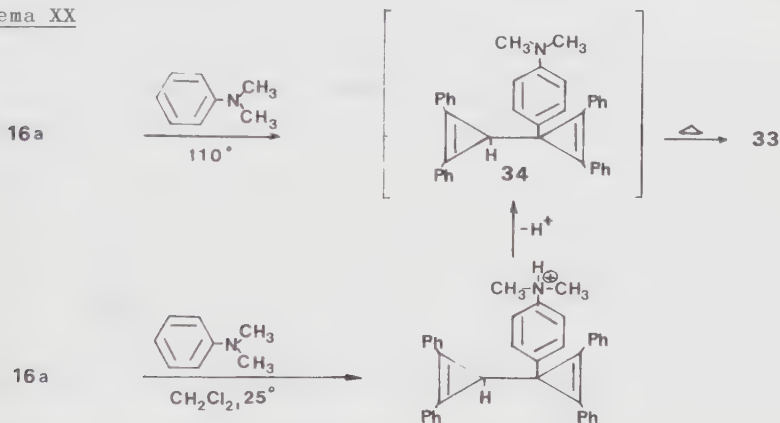
- Das UV-Spektrum von 33 besteht aus Banden bei $\lambda_{\text{max}}=312$ nm ($\log \epsilon = 4,28$), $\lambda = 277$ nm ($\text{sh}, \log \epsilon=4.39$) und $\lambda_{\text{max}}=247$ nm ($\log \epsilon=4.57$).

- Das IR-Spektrum zeigt keine Banden weiterer Strukturelemente.

Die Entstehung von 33 läßt sich aus einer durch den p-N,N-Dimethylanilino-Donorsubstituenten erleichterten thermischen oder säure-base-katalysierten Umlagerung des entsprechenden Bicyclopropenyls 34 erklären. Orientierende Versuche hatten gezeigt, daß man durch Reaktion von Dimethylanilin mit 16a im Verhältnis 1/1 in CH_2Cl_2 bei Raumtempe-

ratur ein protoniertes Addukt erhält, das laut IR-Spektrum noch eine Cyclopropenverbindung war, sich bei Deprotonierung aber sofort in 33 umlagert. Die leichte Umlagerung von 34 ist im Einklang mit Beobachtungen, die an donorsubstituierten Cyclopropenen gemacht wurden⁵⁰⁾. Schema XX beschreibt die Bildung von 33 aus 16a und N,N-Dimethylanilin.

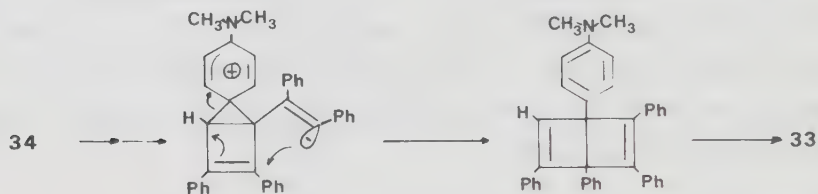
Schema XX



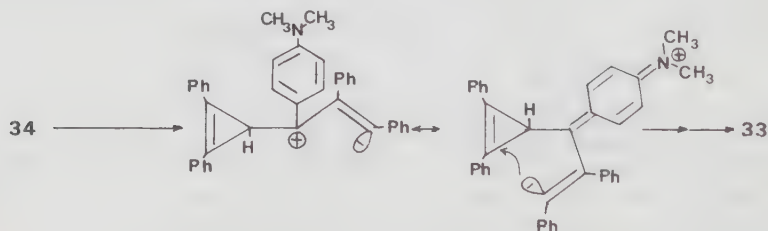
Offensichtlich war die Nukleophilie von N,N-Dimethylanilin so hoch, daß 16a schon reagierte, bevor es zum Spirokation 31a umlagern konnte. Die Deutung der deutlich bevorzugten Bildung des Benzols vom o-Typ 33 (es konnte kein Hinweis auf die Entstehung eines anderen Benzols erhalten werden) wird unter Zugrundelegung des in Schema XVI formulierten Mechanismus für die thermische Umlagerung von Bicyclopropenylen möglich, wenn man Stabilisierung der positiven Ladung in der 3-Position des intermediären Cyclobutenylium-Ions durch Verbrückung annimmt.

Eine andere Erklärung für die Bildung des Benzols vom o-Typ folgt aus der Überlegung, daß ein p-N,N-Dimethylanilinosubstituent das po-

sitive Ende eines zwitterionischen Ringöffnungsproduktes so stabi-



lisieren könnte, daß die Cyclopropenylcarbinyl- $\rightarrow$ Cyclobutenyl-Kation-Umlagerung⁴⁷⁾ ausbleibt⁴⁰⁾. Die Aromatisierung von 34 könnte dann analog zur Triazinbildung aus Cyclopropenylaziden¹⁰⁸⁾ formuliert werden (vgl. I.4.4.4.2).



I.3.3 Umlagerung von 16a in Anisol, Toluol und Benzol

Anisol, Toluol und Benzol werden nicht von 16a angegriffen. In diesen Lösungsmitteln lagert 16a zu 31a um, von dessen Reaktion mit dem Aromater sich die erhaltenen Produkte ableiten.

In diesen Lösungsmitteln beobachtet man nach Zugabe von 16a zu den heißen Lösungsmitteln das Auftreten einer intensiven karminrosa Färbung, die offensichtlich für 31a charakteristisch ist. Die Ge-

schwindigkeit der anschließenden Aufhellung der Lösung spiegelt direkt die unterschiedliche Reaktivität der Aromaten wieder. In Anisol bleibt die Rosafärbung nur für wenige Sekunden bestehen, während sie in Benzol einige Minuten zu beobachten ist.

Nach Aufarbeitung der farblosen bis bräunlichen Lösungen und Abziehen der Lösungsmittel erhält man aus Äther ein Gemisch zweier offensichtlich sehr ähnlicher Verbindungen, deren analytische und spektroskopische Daten mit den aus einem Angriff von 31a auf die o- bzw. p-Position des Anisols hervorgegangenen Strukturen 32d und 32e im Einklang sind. Die beiden Isomeren konnten nicht getrennt werden.

Aus der Umlagerung von 16a in Toluol erhält man ebenfalls zwei Verbindungen, die aber aufgrund ihrer spektroskopischen Daten zu zwei verschiedenen Verbindungsgruppen gehören. Beide konnten isoliert und identifiziert werden. Die eine der Verbindungen gleicht in ihren spektroskopischen Charakteristika weitgehend den anderen Spiro[2.3]hexadienen, weshalb ihr die Struktur 32f zugeordnet werden konnte. Die andere der beiden Verbindungen gehört offensichtlich demselben Strukturtyp an wie das Produkt der Umlagerung von 16a in Benzol. Im Unterschied zu den Spiro[2.3]hexa-1.4-dienen 32a-f wiesen die aus Toluol erhaltene Verbindung 35a und die aus Benzol erhaltene Verbindung 35b abweichende spektroskopische Eigenschaften auf:

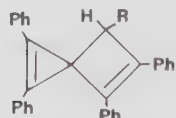
- Die Bande der auch in diesen Verbindungen vorhandenen Cyclopropeneinheit erscheint im IR-Spektrum nicht wie bei den Verbindungen 32a-f zwischen $1800 - 1810 \text{ cm}^{-1}$, sondern bei $1835 - 1840 \text{ cm}^{-1}$.
- In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren treten Signale bei 5.85τ bzw. 5.88τ auf, deren Intensität eindeutig 2 Protonen entspricht. Das Bild der aro-

matischen Protonen unterscheidet sich stark von dem bei den Verbindungen 32a-f beobachtbaren. Die geringe Strukturierung deutet erfahrungsgemäß das Vorliegen einer spannungsfreien cis-Stilben-Einheit an.

- Die UV-Spektren von 35a und 35b sind stärker strukturiert und weisen für 35a und 35b eine höhere Extinktion aus, als für 32a-f zu beobachten ist.

- Der weitaus intensivste Peak in den Massenspektren von 35a und 35b ist der durch gemeinsame Abspaltung des abgefangenen Aromaten und einer CH_2 -Einheit entstandene Peak bei m/e 367. Die Abspaltung des eingetretenen Aromaten allein wird nicht beobachtet. Im Gegensatz dazu ist der intensivste Peak bei den Verbindungen 32a-f der Molekülpeak, während auch die Abspaltung des eingetretenen Restes stets beobachtet wird.

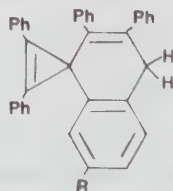
Die Gesamtheit der spektroskopischen und analytischen Daten ist nur mit der Struktur von Spiro[cyclopropen-3,1'-(1',4'-dihydronaphthalinen)] für 35a und 35b vereinbar. Ihre Entstehung wird im Zusammenhang mit der Oxidation von 32a im nachfolgenden Abschnitt behandelt.



32 d $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$

e $\text{R} = \text{o-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$

f $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$



35 a $\text{R} = \text{CH}_3$

b $\text{R} = \text{H}$

Die Stellung der tolylischen CH_3 -Gruppen ist in 32f und 35b nicht gesichert.

Die Strukturzuordnung der Spiro[2.3]hexa-1,4-diene 32a-f ist wie folgt begründet: Die Zusammensetzung der Verbindungen ist durch Analysen und Massenspektren gesichert, außerdem enthalten alle Verbindungen lt. IR-Spektrum eine Cyclopropeneinheit. Die Identität des Molekülgerüsts von 32a-c ist durch ihre wechselseitige Umwandlung ineinander gesichert. Die Struktur von 32a konnte auch auf chemischem Weg durch Oxidation zu der bekannten Verbindung 37 sichergestellt werden. Die Zugehörigkeit der Verbindungen 32d-f zur selten Verbindungsklasse wie 32a-c ist aufgrund der spektroskopischen Verwandtschaft in ^1H -NMR-Spektren, IR-Spektren, UV-Spektren und der Ähnlichkeit der Zerfallsschemata aller Verbindungen in den Massenspektren als gesichert anzusehen.

Die physikalischen Daten der 1,2,4,5-Tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-diene 32 und der Spiro[1,2-diphenylcyclopropen-3,1'-(2',3'-diphenyl-1',4'-dihydronaphthaline)] 35 sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

II.3.4 Umlagerung von 16a in Nitrobenzol

Lagert man 16a in Nitrobenzol um, so beobachtet man wie im Falle der Umlagerungen von 16a in Anisol, Toluol und Benzol sofort nach Zugabe von 16a zu Nitrobenzol von 110°C das Auftreten der intensiven karminrosa Färbung, die diesmal aber nicht unter Aufhellung verschwindet, sondern sich langsam über braun nach schwarz verfärbt. Aus der dunklen abgekühlten Lösung fällt bei Zugabe von Äther ein bräunlicher, wahrscheinlich polymerer Feststoff aus, der lt. IR-Spektrum das BF_4^- -Anion enthält und dessen Natur nicht geklärt wurde. Offensichtlich wird Nitrobenzol auch von 31a nicht mehr angegriffen. Die Hoffnung, in diesem Medium Abfangprodukte einer über 31a hin-

ausgehenden Umlagerung von 16a isolieren zu können, erfüllte sich nicht. Anscheinend tritt in Abwesenheit von geeigneten nukleophilen Abfangpartnern Polymerisation von 31a ein.

Tabelle 17: Physikalische Daten der Spiro[2.3]hexa-1,4-diene 32 und der Spiro[cyclopropen-3,1'-(1',4'-dihydro-naphthaline)] 35

Spiro- verbindg.	Schmp. °C	¹ H-NMR in CDCl ₃ (Versch. in τ)	UVλ _{max} (log ε) nm (in CHCl ₃)	IR (KBr)	MS m/e
<u>32a</u>	137-140	8.03 (s, OH) ^{a)} 4.65 (s, 1H) 2.10 - 3.00 (m, 20H)	318 (4.47)	1802 ^{b)} 3560 ^{c)} 3580 ^{c)} 3420 ^{c)}	398 (100%, M ⁺)
<u>32b</u>	123-124	6.62 (s, OCH ₃) 488 (s, 1H) 2.00 - 2.95 (m, 20H)	320 (4.47)	1800 ^{b)}	412 (100%, M ⁺)
<u>32c</u>	76-78	4.40 (s, 1H) 2.30 - 3.00 (m, 20H)	341 (sh, 4.18) 322 (sh, 4.39) 313 (4.41)	1805 ^{b)}	416 (100%, M ⁺)
<u>32d</u>	133-135 ^{d)}	6.60 (s, OCH ₃) 4.78 (s, 1H)	319 (4.50) ^{d)} 287 (4.39) ^{d)}	1800 ^{b)d)}	488 ^{d)} (100%, M ⁺)
<u>32e</u> (Mischg.)		6.34 (s, OCH ₃) 5.30 (s, 1H) 2.16 - 3.50 (m, 24H) ^{d)}			
<u>32f</u>	211-213	7.92 (s, CH ₃) 6.27 (s, 1H) 2.33 - 3.42 (m, 24H)	341 (sh, 4.19) 318 (4.43)	1800 ^{b)}	472 (100%, M ⁺)

Tabelle 17 Fortsetzung

Spiro- verbindg.	Schmp. °C	¹ H-NMR in CDCl ₃ (Versch. in τ)	UVλ _{max} (log ε) nm (in CHCl ₃)	IR (KBr) cm ⁻¹	MS m/e
<u>22</u>	140-144	8.44 (s, CH ₃) 6.61 (s, OCH ₃) 2.13 - 3.00 (m, 20H)	318 (4.44)	1810 ^{b)}	426 (100%, M ⁺)
<u>35a</u>	157-159	7.70 (s, CH ₃) 5.88 (s, 2H) 2.60 - 2.98 (m, 23H)	330 (4.33) 313 (4.52) 298 (4.53) 286 (sh, 4.48)	1835 ^{b)}	472 (15%, M ⁺) 367 (100%)
<u>35b</u>	185-186	5.85 (s, 2H) 2.63 - 2.95 (m, 24H)	330 (4.32) 313 (4.51) 297 (4.52) 286 (sh, 4.46)	1840 ^{b)}	458 (12%, M ⁺) 367 (100%)

a) verschwindet beim Schütteln mit D₂O

b) Cyclopropen-Bande

c) OH-Banden

d) Daten der 2/1-Mischung 32d/32e

II.4 Produkte mehrstufiger kationischer Umlagerungsreaktionen

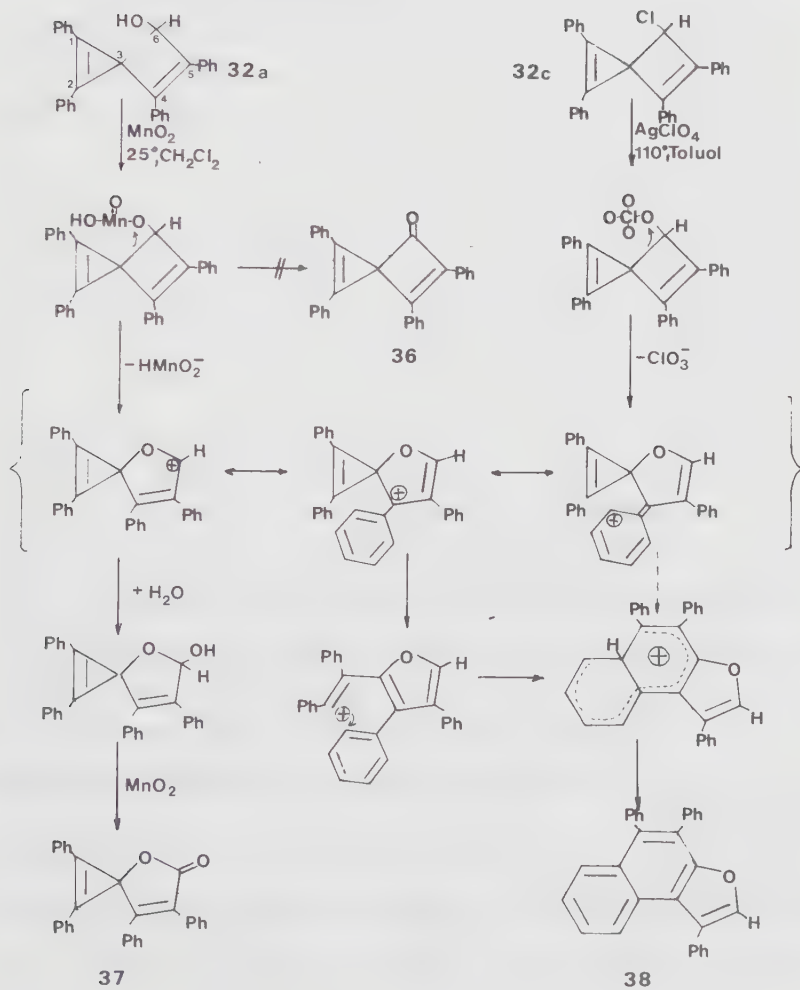
II.4.1 Oxidationsreaktionen des Spiro[2.3]hexa-1.4-diensystems

Behandelt man das 6-Hydroxyspiro[2.3]hexa-1,4-dien 32a bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 mit aktivem MnO_2 ¹¹⁶⁾, so entsteht als Oxidationsprodukt nicht das stark gespannte Spiroketon 36, sondern man erhält zwei Verbindungen 37 und 38 im Verhältnis von etwa 70/30. Die Verbindung 37 konnte durch Vergleich mit der unabhängig synthetisierten authentischen Verbindung als das bekannte Dimere des Diphenylcyclopropenons identifiziert werden^{40,113)}. Der Verbindung 38 wurde aufgrund ihrer analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur eines Naphtho(2.1.b)furans zugeordnet. Das gleiche Naphthofuran 38 entsteht auch, wenn man die Chlorverbindung 32c in siedendem Toluol mit AgClO_4 behandelt. Die Entstehung der Abfangprodukte von 31a mit Toluol 32f und 35a wird dabei nicht beobachtet.

Untersuchungen von nukleophilen Substitutionsreaktionen an Alkylhalogeniden unter Mitwirkung von Ag^+ -Salzen hatten ergeben¹¹⁴⁾, daß bei solchen Reaktionen nicht die freien Carbeniumionen erzeugt werden, sondern das Anion eines zweiten Moles Ag^+ -Salz in die Reaktion eingreift. Im obigen Fall führt das zur intermediären Bildung eines Perchlorsäureesters¹¹⁵⁾. Aus dessen Zerfall kann dieselbe Zwischenstufe entstehen wie bei der Oxidation von 32a mit MnO_2 ¹¹⁶⁾, so daß die Bildung von 38 verständlich wird.

Schema XXII beschreibt die von 32a zu 37 und 38 und die von 32c zu 38 führenden Reaktionen. Für die Einzelschritte sind mechanistische Alternativen diskutierbar, während das Gesamtschema aber einen für 1,2,4,5-Tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-diene typischen Reaktions-

Schema XXII



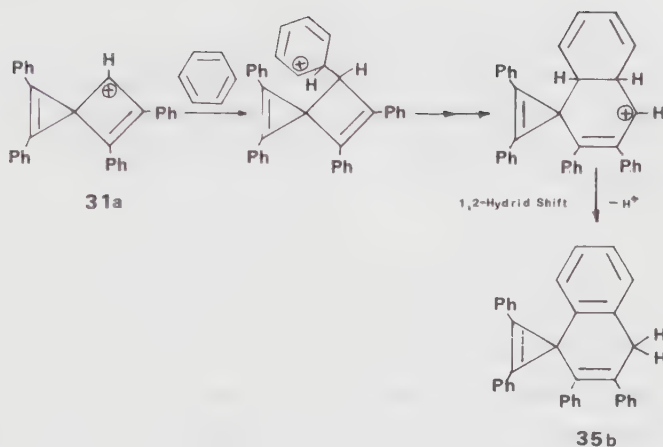
verlauf wiedergibt.

Charakteristikum des in Schema XXII beschriebenen Reaktionsweges ist die einleitende Öffnung der 3-6-Bindung des Spiro[2.3]hexa-1,4-diens infolge eines elektrophilen Angriffs durch das in α -Stellung zu C-6 befindliche positive Zentrum. Daran schließen sich Abfangreaktion mit Wasser zu 37 oder die zum Aufbau des kondensierten Ringsystems von 38 führende Reaktion an. Letztere läßt sich als Öffnung des Cyclopropearings in einem Cyclopropenylcarbinylum-Ion unter Ausbildung eines Vinylkations und dessen Abfangreaktion durch den benachbarten Phenylrest interpretieren. Die normale Cyclopropenylcarbinylum $\rightarrow$ Cyclobutenylum-Umlagerung würde zur Ausbildung eines Brückenkopfions führen und wird deshalb nicht beobachtet.

II.4.2 Die Entstehung der Spiro[cyclopropen-3,1'-(1',4'-dihydronaphthaline)]

Bei den Abfangreaktionen von 31a mit Benzol und Toluol lassen sich Primärprodukte formulieren, bei denen ein positives Zentrum in β -Stellung zu C-6 des Spiro[2.3]hexadiensystems entsteht. Öffnung der 3-6-Bindung in diesem Falle führt zur Bildung des Naphthalingerüsts. Anschließend Hydridverschiebung und Deprotonierung liefert direkt die Spiro[cyclopropen-3,1'-(1',4'-dihydronaphthaline)] 35a und 35b.

Die Entstehung von 35a und 35b läßt sich als zur Bildung von 37 bei der Oxidation von 32a analoge Reaktion unter dem Einfluß eines zu C-6 in β -Stellung stehenden positiven Zentrums sehen.

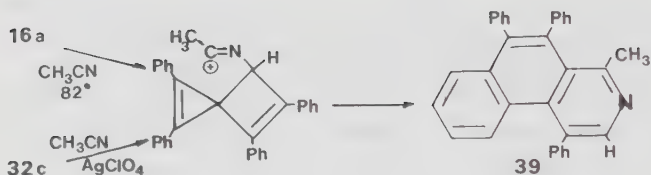


II.4.3 Die Umlagerung von 16a in Acetonitril

Eine Analogreaktion zur Bildung von 38 läßt sich bei der Umlagerung von 16a in siedendem CH_3CN beobachten, die zum Benz(f)chinolin ("Naphthopyridin") 39 führt. Kocht man 16a in CH_3CN , so entsteht 39 in der protonierten Form 39b und läßt sich mit Äther aus der eingengten Lösung ausfällen.

Daß auch 39 aus einer Spirohexadienvorstufe entsteht, zeigt die Umsetzung von 32c mit AgClO_4 in siedendem CH_3CN , bei der ebenfalls 39 gebildet wird.

Die Strukturzuordnung für 39 stützt sich auf die analytischen Daten, die die Zusammensetzung der Verbindung sichern, auf spektroskopische Befunde, die wie für 38 auf ein flächenkondensiertes aromatisches Molekül hinweisen und insbesondere auf das ^1H -NMR-Spektrum.



Aus dem ^1H -NMR-Spektrum geht hervor, daß in **39** ein zum Stickstoff benachbartes Proton vorhanden ist, das bei $1,14\tau$ erscheint, in einem für Protonen in 2-Position von Pyridinen typischen Bereich. In der protonierten Form **39b** erscheint dieses Proton durch Kopplung mit dem am Stickstoff angelagerten als breites Dublett mit einer Kopplungskonstante $J = 6 \text{ Hz}$. Die physikalischen Daten von **38** und **39** enthält Tabelle 18.

II.5 Cycloadditionen an Spiro[2.3]hexa-1,4-diene

Die in 6-Position OCH_3 - oder $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ -substituierten Spiro[2.3]hexa-1,4-diene **32b**, **22,32d/e** und in weniger auffälliger Form auch die Hydroxyverbindung **32a** verfärben sich im festen Zustand am Licht oder in Lösung beim Erhitzen nach tiefrot. Die vom Lösungsmittel unabhängige Farbänderung ist reversibel, die abgekühlten Lösungen entfärben sich innerhalb einiger Tage wieder.

Diese Beobachtung legte die Vermutung nahe, daß im Gleichgewicht mit den Spiro[2.3]hexadienen eine isomere Form existiert, die für die Rotfärbung verantwortlich ist. Untersuchungen zum Verhalten von Spiro[2.3]hexadienen durch M.F.Semmelhack und Mitarbeiter¹¹⁶⁾ er-

gaben, daß die 3-6-Bindung die schwächste Bindung des Moleküls ist, von deren Bruch sich die Produkte der Thermolyse ableiten. Es schien demnach möglich, daß die rote Farbe von der im Sinne des Cyclobuten-Butadien-Gleichgewichtes ringgeöffneten Form 40 verursacht würde.



Durch Umsetzung mit dem reaktiven Dienophil TCNE wurde versucht, diese Form 40 abzufangen. Tatsächlich entfärbten sich die tiefroten Lösungen von 32b und 22 bei Raumtemperatur in Benzol sofort bei Zugabe einer benzolischen Lösung von TCNE. Im Falle von 32b genügt es, die benzolische Lösung mit TCNE im Molverhältnis 1/1 über Nacht bei Raumtemperatur stehenzulassen, um quantitative Reaktion zu einem Cycloadditionsprodukt zu erhalten. Im Falle von 22 und 32a müssen die benzolischen Lösungen über Nacht gekocht werden. In allen Fällen wurden 1/1 Addukte Spirohexadien/TCNE erhalten, die Addukte von 32b (41) und 22 (42) konnten in analysenreiner Form isoliert werden, das Addukt von 32a (43) kristallisiert sehr schlecht und konnte nicht frei von Lösungsmittel erhalten werden.

Ein orientierender Versuch mit geringen Substanzmengen zeigte, daß 32b auch mit dem 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,6-dion glatt reagiert. Die beiden tiefroten Lösungen entfärbten sich im Moment ihrer Vereinigung. Wegen der geringen Mengen konnte das aus CH_3CN erhaltene Cycloaddukt aber nicht voll charakterisiert werden (44).

Die Strukturen der Cycloaddukte konnten nicht sicher ermittelt werden. Im Gegensatz zu der ursprünglichen Erwartung scheint es sich

aber nicht um einfache Abfangprodukte von 40 zu handeln, da in den IR-Spektren der Cycloaddukte keine Hinweise auf Cyclopropeneinheiten zu entdecken waren. Diese Tatsache und die Beobachtung, daß sich die Lagen der am C-6 gebundenen Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum der Spirohexadiene und der Cycloaddukte nur sehr wenig unterscheiden, deuten eher darauf hin, daß die Cycloaddition am Dreiring erfolgte. Eine mögliche Struktur für 41 ist unten angegeben. Die physikalischen Daten der Cycloaddukte enthält Tabelle 18. Die Untersuchungen zu den Cycloadditionen der Spiro[2.3]hexa-1.4-diene sind als Voruntersuchungen zu betrachten, die zur Natur der gefärbten Form keine Aussagen gestatten.

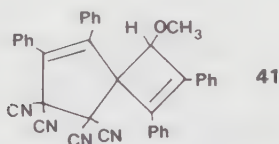
Tabelle 18: Physikalische Daten der Verbindungen 38 und 39 und der Cycloaddukte

Verbindung	Schmp. °C	^1H -NMR in CDCl_3 (Versch. in τ)	$\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (log ϵ) nm (in CHCl_3)	MS m/e
<u>38</u>	212-213	2.35 - 2.95 (m, 20H)	335 (sh, 3.76) 308 (4.06) 253 (4.54)	396 (100%, M^+)
<u>39</u>	235-236	7.54 (s, CH_3) 2.20 - 2.76 (m, 19H) 1.14 (s, 1H)	365 (3.71) 348 (3.68) 308 (4.15) 295 (4.18)	421 (100%, M^+)
<u>39a</u>		7.38 (s, CH_3) 2.35 - 2.76 (m, 20H) 1.03 (d, $J=6\text{Hz}$, 1H)	257 (4.66)	
<u>41</u>	231-232	6.50 (s, OCH_3) 5.04 (s, 1H) 2.16 - 3.30 (m, 20H)	330 (4.28) 313 (4.39) 296 (4.24)	540 (100%, M^+)

Tabelle 18 Fortsetzung

Verbindung	Schmp. °C	¹ H-NMR in CDCl ₃ (Versch. in τ)	UVλ _{max} (log ε) nm (in CHCl ₃)	MS m/e
<u>42</u>	237-240	7.60 (s, CH ₃) 6.97 (s, OCH ₃) 2.14 - 3.16 (m, 20H)	452 (1.61) ^{a)} 313 (4.24)	554 (100%, M ⁺)
<u>43</u>	(89-91) ^{b)}	4.48 (s, 1H) ^{c)} 2.20 - 3.20 (m, 20 od. 21H)	330 (4.14) 314 (4.25) 296 (4.17)	526 (81%, M ⁺)
<u>44</u>	175 (Zers)	6.40 (s, OCH ₃) 4.88 (s, 1H) 2.00 - 2.83	331 (4.17) 316 (4.30)	119 ^{d)} (100%)

- a) Lösungen des Cycloaddukts 42 waren lichtempfindlich und verfärbten sich nach braunrot
- b) Enthielt lt. NMR-Spektrum noch Lösungsmittel
- c) Das IR-Spektrum des Cycloaddukts zeigt eine C=O - Bande bei 1715 cm⁻¹
- d) Phenylisocyanat-Bruchstück. Ein Molekülpeak trat nicht auf.



II.6 Zusammenfassung von Kapitel II

Es konnte gezeigt werden, daß Cyclopropenylcyclopropenylium-Ionen zu entsprechenden Spirokationen umlagern können, wodurch auf einfache Weise eine Reihe von Spirocyclopropenen zugänglich wurde.

Damit war auch die Deutung der Entstehung eines Spiro[2.3]hexadiens bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung eines Bicyclopropenylmethyläthers zwanglos möglich.

Während der Arbeiten wurde eine zum Aufbau eines kondensierten heterocyclischen Ringsystems führende Reaktion gefunden, die zu synthetischen Zwecken ausbaufähig ist.

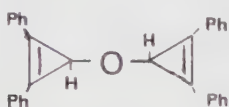
Die Untersuchungen zeigten aber auch, daß die thermische Umlagerung von Cyclopropenylcyclopropenylium-Ionen anscheinend keinen Weg zur Erzeugung von Phenylkationen öffnet, da das System eine Ausbildung von Brückenkopfreaktionen durch Beschreiten von alternativen Reaktionswegen vermeidet.

III. (CR)₆O-Verbindungen:

Umlagerungsreaktionen des 3,3'-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)-äthers

III.1 Allgemeines

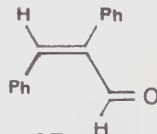
Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen untersuchten wir auch die Umlagerung des 3,3'-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)-äthers 45.



45



46



47

Der Äther 45 wurde erstmals von D.G.Farnum und M.Burr¹¹⁸⁾ als Hydrolyseprodukt des Diphenylcyclopropenylum-Perchlorats 46 erhalten und wenig später von R.Breslow und Mitarbeitern auf anderem Wege synthetisiert¹¹⁹⁾. Der in die im folgenden beschriebenen Versuche eingesetzte Äther 45 wurde stets nach der geringfügig modifizierte Methode von Farnum aus dem Cyclopropenylum-Perchlorat 46 hergestellt.

R.Breslow untersuchte vor allem Reaktionen, in denen 45 als maskierte Cyclopropenylumverbindung reagierte: Umsetzung von 45 mit Alkyl-Grignardverbindungen lieferte Alkylcyclopropene³⁰⁾, mit starken Säuren entstehen aus 45 die entsprechenden Diphenylcyclopropenylum-Salze³⁰⁾. Des weiteren fand R.Breslow, daß 45 beim Chromatographieren an Al_2O_3 den α -Phenylzimmtaldehyd 47 liefert¹¹⁹⁾, der als Hydrolyseprodukt des Kations 46 in Gegenwart starker Basen entsteht¹¹⁸⁾.

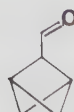
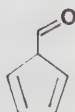
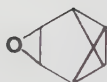
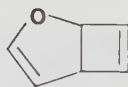
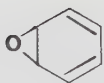
Schema XXIII

$(\text{CH})_6 - \text{O} - \text{Valenzisomere}$

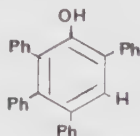
$(\text{CH})_6$

" π -Oxidation"

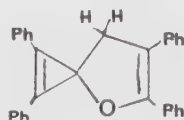
" σ -Oxidation"



In der Literatur werden nur zwei Reaktionen berichtet, bei denen aus 45 Produkte entstehen, die die gleiche Bruttozusammensetzung wie 45 aufweisen: Farnum erhielt bei der Pyrolyse von 45 neben dem Hauptprodukt 14a das Tetraphenylphenol 20h¹¹⁸⁾. M.L.Deem beobachtete beim Kochen von 45 in Eisessig/Pyridin in Gegenwart von Malodinitril die Entstehung einer Verbindung mit der Struktur 48¹²⁰⁾.



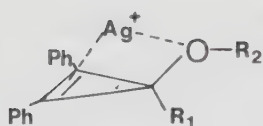
20h



48

Wir interessierten uns für 45 aus zwei Gründen:

- Keiner der obigen Autoren widmete der Tatsache Aufmerksamkeit, daß 45 in die Reihe der $(\text{CH})_6\text{O}$ -Valenzisomeren gehört, deren prominentester Vertreter das Oxepin ist (vgl.Schema XXIII). Uns interessierte, ob die für den Fall von 10 in der $(\text{CH})_6$ -Reihe beobachteten kontrollierten Valenzisomerisierungen unter dem Einfluß von Ag^+ auch bei den $(\text{CH})_6\text{O}$ -Verbindungen erreicht werden können. Einige übergangsmetallkatalysierte Umlagerungen von $(\text{CH})_6\text{O}$ -Verbindungen sind aus der Literatur bekannt^{121,122)}.
- Als Cyclopropenyläther einerseits sowie als Bis-cyclopropenylverbindung andererseits enthält 45 Strukturelemente, die bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen 10 an der Reaktion beteiligt waren. Der innere Zusammenhang der Umlagerung von 45 mit Umlagerungen aus der Bicyclopropenylreihe wird deutlich, wenn man an die für 10d/17d bzw. 10f/17f nachgewiesene Ag^+ -katalysierte Ätherspaltung bzw. an die diskutierte Hilfsfunktion des Äthersauerstoffs bei der Komplexbildung der Ag^+ -Ionen^{39,53)} denkt (vgl.I.3.2.2 und I.3.3.1).



10d: $R_1 = 3-(1,2\text{-Diphenylcyclopropenyl})$

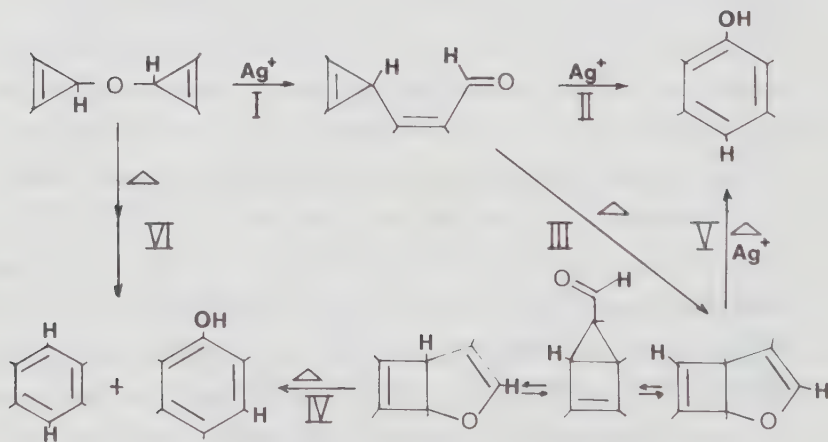
$R_2 = \text{CF}_3$

45: $R_1 = \text{H}$

$R_2 = 3-(1,2\text{-Diphenylcyclopropenyl})$

Tatsächlich gelang es, ausgehend von 45 unter Kombination von Ag^+ -Katalyse und Thermolyse andere Vertreter der $(\text{CH})_6\text{-Valenzisomeren-Reihe}$ zugänglich zu machen. Auch Anknüpfungspunkte an die Ag^+ -katalysierten Umlagerungen von Bicyclopropenylen ergaben sich. Schema XXIV gibt einen Überblick über die im folgenden Kapitel behandelten Umlagerungsreaktionen.

Schema XXIV

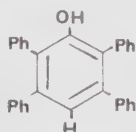


unbezeichnete Positionen sind phenylsubst.

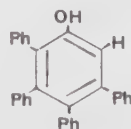
III.2. Ag⁺-katalysierte Umlagerung des Äthers 45

III.2.1 Experimentelles

Versetzt man eine benzolische Lösung von AgClO₄ (durch azeotrope Destillation getrocknet⁷⁸⁾) bei 30°C mit einer Lösung von 45 in Benzol, so beobachtet man nach einigen Sekunden eine plötzliche Verfärbung der vorher gelblichen Lösung nach schwarzgrün und Abscheidung von Ag. Wird nach einer Stunde die Reaktionslösung wäßrig aufgearbeitet und das Lösungsmittel abgezogen, bleibt ein dunkles Öl zurück, aus dem sich nach Zugabe von wenig Äther ein kristalliner Feststoff (50-70% des eingesetzten 45) isolieren läßt. Durch Vergleich mit der authentischen Verbindung⁴³⁾ konnte die Substanz als das Tetraphenylphenol 14h identifiziert werden. In der Mutterlauge konnte außer wenig α-Phenylzimaldehyd 47 kein weiteres definiertes Produkt entdeckt werden. Es fanden sich keine Hinweise auf eines der anderen Phenole 15h oder 20h⁴³⁾.

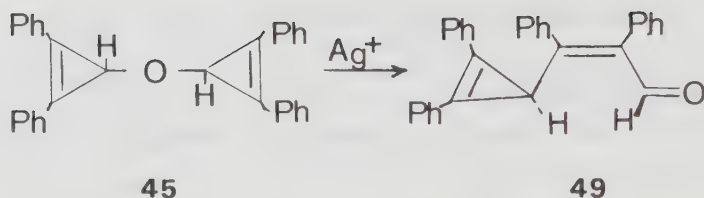


14h



15h

Wird statt bei 30°C bei 18°C gearbeitet, so beobachtet man nach der Zugabe der Lösung von 45 kurzzeitig das Auftreten eines hellgelben Niederschlags, der sich nach wenigen Sekunden wieder auflöst. Wird jetzt nach 4 min die Reaktion durch Zugabe von Wasser gestoppt, so findet sich als Hauptprodukt eine Substanz, die aus wenig CH₃CN kristallin erhalten werden kann und der die Struktur des Aldehyds 49 zugeordnet wurde.



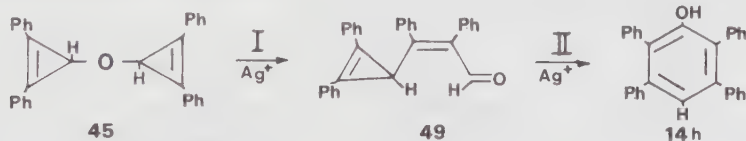
- Elementaranalyse und Massenspektrum bewiesen, daß 49 wie der Äther 45 die Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}$ hat.
 - Das IR-Spektrum zeigt eine Cyclopropenbande bei 1836 cm^{-1} und die Bande einer konjugierten Carbonylgruppe bei 1664 cm^{-1} .
 - Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich neben aromatischen Protonen ($2.28 - 3.25\tau$, m, 20H) ein Signal bei -1.01τ (s, 1H), das trotz seiner ungewöhnlich tiefen Lage einer Aldehydgruppe zugeordnet werden muß und ein Signal bei 5.73τ (s, 1H) (in CDCl_3).
 - Das UV-Spektrum weist mit einer breiten Bande $\lambda_{\text{max}} = 305\text{nm}$ ($\log \epsilon = 4.47$) auf die Anwesenheit einer Diphenylcyclopropeneinheit hin. Die Abwesenheit von Banden um $270\text{ nm}^{31)}$ schließt Styroleinheiten als Strukturelemente für 49 aus (in CHCl_3).
- Für die Formulierung einer cis-Stilben-Einheit sprechen Ähnlichkeiten im Phenylbild des ^1H -NMR-Spektrums von 49 mit Verbindungen, bei denen deren Anwesenheit gesichert ist (35, 37, 41), und die Leichtigkeit und Selektivität der thermischen Umlagerung von 49. Die Bildung von 49 als Produkt der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 49 ist experimentell in Benzol nur schwer kontrollierbar. Offensichtlich in Abhängigkeit von Verunreinigungen von 49 und der Vorbehandlung, der AgClO_4 -Lösung geht die Umlagerung auch bei 18°C oft - möglicherweise autokatalysiert - bis zum Phenol 14h durch. Außerdem ist 49 von wechselnden Mengen des Aldehyds 47 begleitet, der die Isolierung von 49 erschwert.

Diese Schwierigkeiten lassen sich weitgehend vermeiden, wenn man 45 in Gegenwart von AgSO_3CF_3 in Äther bei Raumtemperatur umlagert. 49 ist auch nach 30 min Reaktionszeit noch Hauptprodukt der Reaktion, kaum durch 47 verunreinigt und kann aus CH_3CN kristallin erhalten werden.

Zur Prüfung, ob 49 Zwischenstufe der Bildung von 14h aus 45 sein kann, wurde eine Lösung von 49 in Benzol bei 30°C wieder mit AgClO_4 behandelt. In glatter Reaktion entstand als einziges identifizierbares Produkt 14h. Es zeigte sich außerdem, daß auch Jod eine momentane Umlagerung von 49 in 14h bewirkt.

III.2.2 Zum Mechanismus der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 45 und 49

Die experimentellen Befunde lassen den Schluß zu, daß es sich bei der Umlagerung von 45 in 14h unter Ag^+ -Katalyse um einen mehrstufigen Prozeß mit voneinander unabhängigen Teilschritten I und II handelt (vgl. Schema XXIV).



Für beide Teilschritte lassen sich plausible mechanistische Vorstellungen entwickeln.

III.2.2.1 Der Umlagerungsteilschritt I

Charakteristika dieser Umlagerung unter Ag^+ -Katalyse sind:

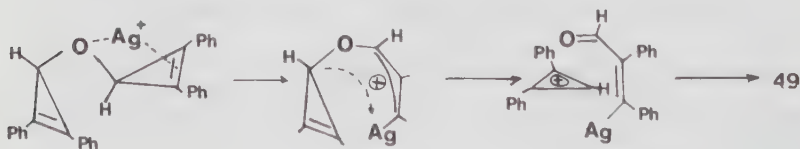
- Öffnung eines der beiden Cyclopropenringe von 45, wobei wahrscheinlich die cis-Stellung der beiden Phenylreste gewahrt bleibt.

- Wanderung des anderen Cyclopropenrestes vom Sauerstoff an das Ende des geöffneten Ringes.

Es sind mehrere mechanistische Erklärungsmöglichkeiten dieser Umlagerung denkbar. In Analogie zu den bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von 10f/17f gemachten Beobachtungen (vgl. I.3.2.2) die gezeigt hatten, daß Ag^+ -katalysierte Öffnung eines Cyclopropenrings und Ätherspaltung vom Lösungsmittel abhängige Konkurrenzreaktionen sein können, werden im folgenden zwei Umlagerungsvarianten diskutiert, die sich in der Reihenfolge der Reaktionsteilschritte unterscheiden.

III.2.2.1.1 Umlagerungsvariante a

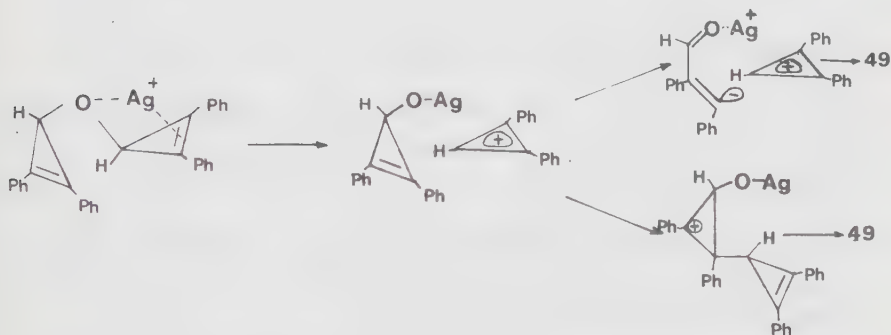
Bei diesem in unpolaren Lösungsmitteln denkbaren Umlagerungsmechanismus folgt auf die sauerstoffunterstützte Komplexbildung⁵⁵⁾ von Ag^+ die Ag^+ -katalysierte Retrocarbenspaltung eines der beiden Cyclopropenringe. Anschließende Wanderung eines Cyclopropenylkations vom Sauerstoff zum Ag -gebundenen Kohlenstoff und Substitution von Ag^+ führt zur Bildung von 49.



In dieser Betrachtungsweise zeigt die Reaktion viele Parallelen zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen. Sie läßt sich als interne Abfangreaktion der Ag^+ -katalysierten Öffnung eines Cyclopropenringes interpretieren. Dabei ist die Erhaltung der cis-Konfiguration der 1,2-Substituenten des Cyclopropenringes wahrscheinlich.

III.2.2.1.2 Umlagerungsvariante b

Alternativ zu Variante a bewirkt Ag^+ als Säure die Spaltung des Äthers 45 in Ag-Alkoholat und Cyclopropenyl-Ion³⁹⁾. Öffnung des Cyclopropenylat-Anions¹³⁾ und Reaktion des Produktes der Ringöffnung mit dem vorher abgespaltenen Cyclopropenyl-Ion führt zur Bildung von 49. Es ist auch denkbar, daß die Öffnung des Cyclopropenylats Folge des elektrophilen Angriffs des Cyclopropenyl-Ions auf die intakte Cyclopropeneinheit ist³⁶⁾. Umlagerungsvariante b erscheint zumindest in polaren Lösungsmitteln als die wahrscheinlichere.



III.2.2.1.3 Mechanistisch signifikante Beobachtungen bei der Ag^+ -
katalysierten Umlagerung 45 $\rightarrow$ 49

Zur Stützung der mechanistischen Vorstellungen wurde versucht, weitere experimentelle Hinweise zur Natur der Ag^+ -katalysierten Umlagerung 45 $\rightarrow$ 49 zu erhalten. Die folgenden Versuche bewiesen, daß während der Umlagerung das Diphenylcyclopropenylium-Ion auftreten kann, erlauben aber keine endgültigen Aussagen zugunsten eines der skizzierten Umlagerungswege.

- Gibt man die benzolischen Lösungen von 45 und AgClO_4 bei nur $5^\circ - 10^\circ\text{C}$ zusammen, bleibt der bei 18°C nur kurzzeitig auftretende Niederschlag bestehen und kann über eine Fritte isoliert werden. Er erwies sich als äußerst fein, schlecht filtrierbar und lichtempfindlich. Ein IR-Spektrum des trockenen Niederschlags zeigt alle Banden des Cyclopropenylium-Perchlorats 46 neben einer Carbonylbande bei 1680 cm^{-1} . Seine genaue Zusammensetzung konnte nicht ermittelt werden, da er sich als explosiv erwies.

Beim Kochen in Benzol entstand aus dem Niederschlag eine Mischung von 14h und 47. Mit Methanol/Methylat lieferte er ein Gemisch unidentifizierbarer Methoxyverbindungen.

- Bei der Umlagerung von 45 in Äther mit AgSO_3CF_3 wurde kein Niederschlag beobachtet, obwohl 46 in Äther völlig unlöslich ist. Diese Beobachtung zwingt dazu, weiterhin Umlagerungsvariante a für möglich zu halten.

- Wird 45 mit AgClO_4 in Gegenwart von Methanol umgelagert, wird die Bildung von 49 oder 14h nicht beobachtet. Neben 47 (30-60%) entstehen unidentifizierbare Methoxyverbindungen. Z.T. identische Produkte erhält man lt. ^1H -NMR-Spektren auch, wenn man das als Abfangprodukt von 46 zu diskutierende 1,2-Diphenyl-3-methoxycyclo-

propen in Gegenwart von Methanol mit AgClO_4 behandelt.

- Die oft beobachtete plötzliche Ag-Abscheidung bei wäßriger Aufarbeitung der Reaktionslösung scheint auf eine Redoxreaktion einer Ag-organischen Zwischenstufe hinzuweisen. Ob diese Ag-organische Verbindung ein Ag-Cyclopropenylat oder ein β -Ag- α -Phenylzimtaldehyd ist, bleibt vorläufig noch offen.

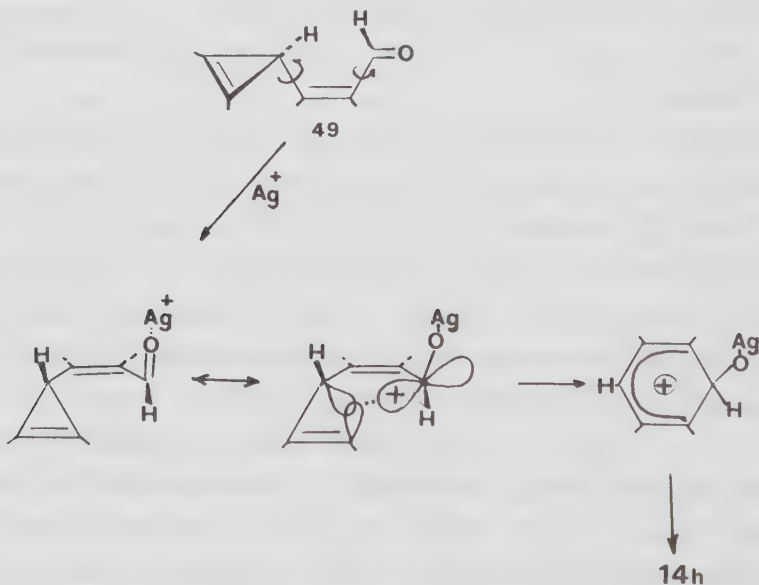
III.2.2.2 Der Umlagerungsteilschritt II

Die Charakteristika dieser Umlagerung sind:

- Der Cyclopropenring wird geöffnet und ein Kohlenstoff-Sechsring geschlossen.
- Während der Umlagerung bleiben zwei durch ein C-Atom getrennte cis-Stilben Einheiten erhalten. Es entsteht keines der isomeren Phenole 15h und 20h.
- Ein Wasserstoff wandert vom Kohlenstoff an den Sauerstoff.
- Da die Umlagerung neben Ag^+ auch von J_2 bewirkt wird, handelt es sich nicht um eine spezifisch übergangsmetallkatalysierte Reaktion. Wie für den Umlagerungsteilschritt I lassen sich auch für die Reaktion 49 $\rightarrow$ 14h verschiedene mechanistische Alternativen formulieren. Eine Ag^+ -katalysierte Öffnung der Cyclopropeneinheit erscheint angesichts des akzeptorsubstituierten Ringes und der äquivalenten katalytischen Aktivität von J_2 unwahrscheinlich. Stattdessen ist als einleitender Schritt Koordination des Elektrophils (Ag^+, J_2) am Carbonylsauerstoff anzunehmen. Die weitere Interpretation der Umlagerung hängt von den Annahmen ab, die man für die Konformation von 49 macht. Dabei kann ein - bei bisektischer Stellung von Cyclopropen und Michael-System zu erwartender - durch die Polarisierung des Michael-Systems bewirkter Ringerweiterungs-Ringschluß-Mechanismus

in Analogie zur Bicyclopropenylumlagerung ausgeschlossen werden, da das zu erwartende Oxabicycloheptadien 50 aus der thermischen Umlagerung von 49 zugänglich wurde und sich unter den Reaktionsbedingungen als stabil erwies. Es sind mechanistische Beschreibungen vorzuziehen, bei denen direkt ein Sechsring oder eventuell ein Oxepinring entsteht. Eine bezüglich der wechselwirkenden Orbitale interessante Möglichkeit zeigt das folgende Schema XXV.

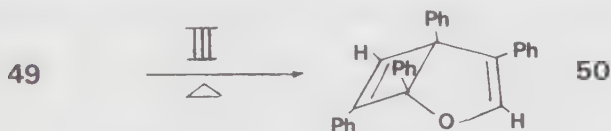
Schema XXV



III.3 Thermische Umlagerungen

III.3.1 Die thermische Umlagerung des Aldehyds 49

Bei dem Versuch, in einem Hochtemperatur-NMR-Versuch eine möglicherweise für die ungewöhnlich tiefe chemische Verschiebung des Aldehydprotons verantwortliche Konformation aufzutauen, wurde festgestellt, daß 49 sehr schnell (quantitative Umlagerung innerhalb von 10 min bei 100°C in C₆D₅) und sauber zu einem einzigen Produkt umlagert. Dem Umlagerungsprodukt wurde aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften und der bei der Thermolyse gemachten Beobachtungen die Struktur des 1,4,5,7-Tetraphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-diens 50 zugeordnet.



- Elementaranalyse und Massenspektrum bewiesen für 50 wie für 49 die Zusammensetzung C₃₀H₂₂O.

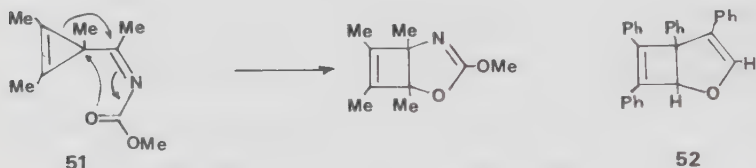
- Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt 50 ein Multiplett bei 2.43 - 2.97 τ (CDCl₃). Das Fehlen weiterer Signale schließt für 50 Protonen an sp³-Zentren aus.

- Intensive Banden im IR-Spektrum bei 1612 cm⁻¹ bzw. 1113 cm⁻¹ sprechen für eine Vinyläthereinheit¹²³).

- Im UV-Spektrum spricht das Fehlen einer Bande oberhalb von 285 nm gegen die Anwesenheit einer Stilben-Einheit. Banden bei λ_{max} = 285 nm (log ε = 4.00) und bei λ_{max} = 270 nm (4.24) lassen sich β-Alkoxy-styrol- bzw. Styroleinheiten zuordnen.

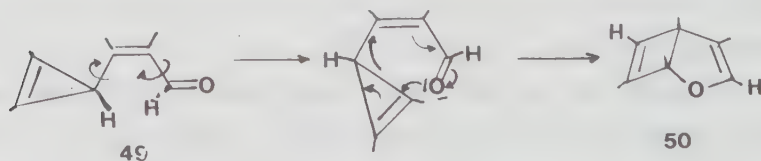
Zwei in der Literatur beschriebene Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-diene

wurden durch Photoisomerisierung von Oxepin¹²⁴⁾ und als Folgeprodukt der Epoxidation von Hexamethyldewarbenzol^{123,125)} erhalten. Eine der Umlagerung 49 $\rightarrow$ 50 verwandte Valenzisomerisierung wurde von J.Meinwald und D.H.Aue¹²⁶⁾ im Sinne des folgenden Schemas interpretiert.



Ein derartiger Umlagerungsmechanismus würde für den Fall der Umlagerung von 49 zu 52 führen, das als strukturelle Alternative für 50 leicht ausgeschlossen werden kann. Auch die Addition einer Cyclopropen- σ -Bindung an die Carbonylgruppe in Analogie zur photochemischen Umlagerung verwandter Azirine¹²⁷⁾ kann für die Valenzisomerisierung 49 $\rightarrow$ 50 aufgrund der Eigenschaften von 50 ausgeschlossen werden.

Die Entstehung von 50 aus 49 wird zwanglos von dem folgenden Schema erklärt, das wahrscheinlich auch eine bessere Beschreibung der obigen Umlagerung von 51 ist.



Das obige Schema beschreibt die Umlagerung 49 $\rightarrow$ 50 folgendermaßen: Bei der Umlagerungstemperatur taut eine aufgrund der außergewöhnlich tiefen chemischen Verschiebung des Aldehydprotons im NMR-Spektrum zu vermutende starre Konformation von 49 auf. Durch mehr oder weniger voneinander unabhängige Rotation der α -Bindungen erreicht 49 auch die all-cis-Konformation, aus der heraus die Umlagerung 49 $\rightarrow$ 50 nur noch von sehr geringen Molekülbewegungen begleitet ist, wie aus Modellbetrachtungen hervorgeht (Umhybridisierung $sp^3 \rightarrow sp^2$ an C-3 und $sp^2 \rightarrow sp^3$ an C-1 und C-4). Diese eigentliche Umlagerung läßt sich als Wanderung einer Cyclopropenbindung an das Ende des Michael-Systems¹²⁶⁾ und Ringschluß des Carbonylsauerstoffs mit dem während der Ringerweiterung positionierten C-1 beschreiben.

III.3.2 Die thermische Umlagerung des Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-diens 50
Nachweis der Claisen-Umlagerung für 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-diene

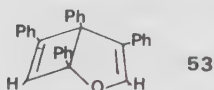
III.3.2.1 Thermische Umlagerung von 50

Die physikalischen Daten des Umlagerungsproduktes von 49 erlauben keine Aussage über die gegenseitige Orientierung der Styroleinheiten im Bicyclus. Zur Sicherung der Struktur wurde versucht, 50 in 14h umzulagern.

Kocht man 50 für 70 h in Toluol (110°C), so findet sich in der Reaktionsmischung neben geringen Mengen noch unumgelagerten 50 kein 14h, sondern nur 20h (Reaktionsschritt IV in Schema XXIV).

Die Entstehung von 20h konnte zweierlei bedeuten:

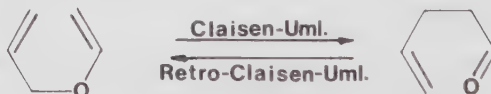
- Die Struktur des Umlagerungsprodukts ist nicht 50, sondern 53.



Die Bildung von 53 aus 49 und die in den Massenspektren des Umlagerungsprodukts von 49 erkennbare Umlagerung ist aber nicht bzw. schwer verständlich zu machen, so daß diese Möglichkeit ausgeschlossen werden konnte.

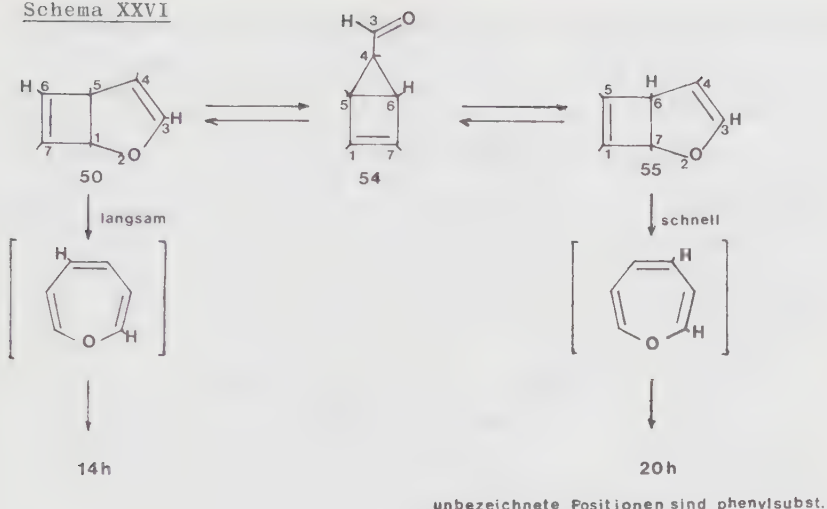
- Das bedeutet, daß 50 unter den Umlagerungsbedingungen nicht zum Oxepin öffnet, sondern in ein leichter öffnendes Isomeres umlagert. Der für die Entstehung von 20h aus 50 nötige Platztausch zweier Substituenten läßt sich als Folge einer Claisen- und einer Retro-Claisen-Umlagerung verwirklichen^{125,125,128}).

Allgemeines Schema der Claisen-Umlagerung:



Für die thermische Umlagerung von 50 erhält man unter Berücksichtigung der Claisen-Umlagerung das folgende Schema XXVI.

Schema XXVI



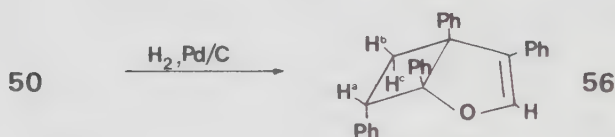
Die Bildung von 55 ist Folge des wahrscheinlich begünstigten Bruchs der Cyclopropan- σ -Bindung zwischen den beiden phenylsubstituierten Positionen 4 und 5 in 54. Zur Erklärung der ausschließlichen Entstehung von 20h muß noch gefordert werden, daß 55 schneller zum entsprechenden Oxepin öffnet als 50. Andernfalls sollte 55 im thermischen Gleichgewicht mit 50 nachweisbar sein bzw. 14h neben 20h entstehen. Da sich bei der Einebnung von 55 weniger Phenylreste aneinander vorbeibewegen müssen als im Falle von 50, erscheint das nicht unwahrscheinlich.

III.3.2.2 Hydrierung von 50 und Nachweis der Claisen-Umlagerung in den Massenspektren von 50 und 56

Sollen bei der Umlagerung von 50 Produkte entstehen, in denen die ursprüngliche Reihenfolge der Substituenten von 50 gewahrt bleibt, muß die Claisen-Umlagerung verhindert werden.

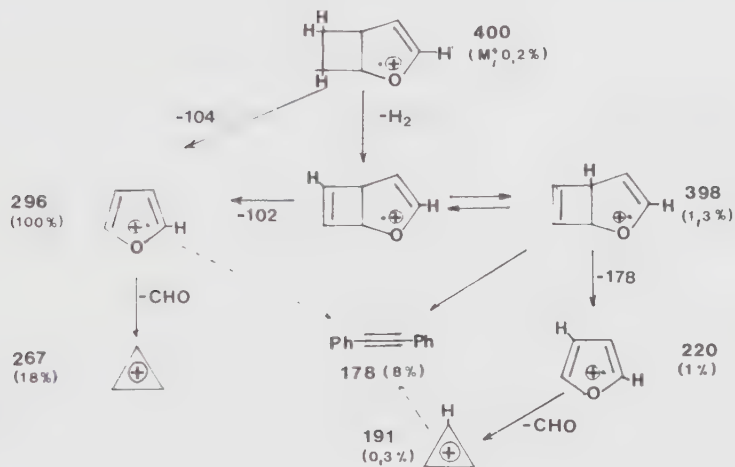
Das kann durch Blockieren eines der für die Umlagerung nötigen Zentren erreicht werden. Es war naheliegend, zu diesem Zweck eine der Doppelbindungen zu hydrieren.

Bei der katalytischen Hydrierung von 50 bei 25°C in Methanol entstand das 2-Oxabicyclo[3.2.0]hept-3-en 56, das aus 50 durch selektive Hydrierung der Cyclobuten-Doppelbindung hervorgeht^{123,125}).

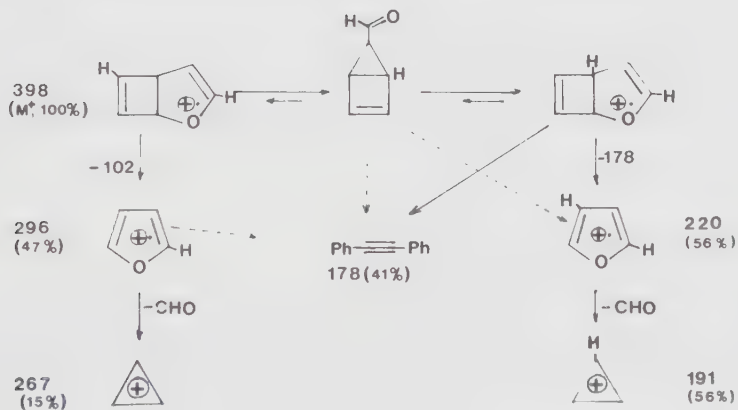


- Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}$.
 - Im IR-Spektrum sind die der Vinyläthereinheit zugeordneten Banden bei 1612 cm^{-1} und 1125 cm^{-1} erhalten geblieben.
 - Im UV-Spektrum ist die der Styroleinheit zugeordnete Bande bei $\lambda_{\text{max}}=270\text{ nm}$ verschwunden. Die Bande bei 285 nm ($\log \epsilon = 4.19$) blieb erhalten.
 - Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt drei Triplets bei $5.32\text{ }\tau$ ($t, J=10.5\text{ Hz}, 1\text{H}^a$) und bei $6.59\text{ }\tau$ ($t, J=10.5\text{ Hz}, 1\text{H}$) und $6.73\text{ }\tau$ ($t, J=10.5\text{ Hz}, 1\text{H}$). Das bedeutet Identität der drei Kopplungskonstanten $J_{ab}=J_{ac}=J_{bc}=10.5\text{ Hz}$. Diese Beobachtung läßt sich durch die nahezu identische Nachbarschaft aller drei verschiedenen Protonen H^a , H^b und H^c erklären.
- Die Synthese von 56 ermöglichte es, aus dem Vergleich der Massenspektren von 56 und 50 einen weiteren Hinweis auf die Claisen-Umlagerung 50 $\rightarrow$ 55 zu erhalten.

Massenspektrometrisches Zerfallsschema von 56 (70 eV, 105 C)^{a)}



Massenspektrometrisches Zerfallsschema von 50 (70 eV, 115 C)^{a)}



a) unbezeichnete Positionen sind phenylsubst.

Aus dem Massenspektrum von 56 geht die Triphenylsubstitution des Furanteils von 56 bzw. 50 klar hervor. Das durch Styrolabspaltung aus 56 entstandene Bruchstück $m/e = 296$ (100%) ist der weitaus intensivste Peak des Massenspektrums. Daß im Falle von 50 das entsprechende Bruchstück von geringerer Intensität (47%) ist als das durch Tolanabspaltung aus 55 oder 54 entstandene Bruchstück $m/e = 220$ (56%) zeigt, daß 50 unter den Aufnahmebedingungen bereits teilweise umgelagert hat.

III.3.2.3 Umlagerung von 50 in Gegenwart von $AgClO_4$

Außer der Hydrierung einer Doppelbindung bot sich zur Blockierung von Zentren der Claisen-Umlagerung Komplexierung einer Doppelbindung oder des Sauerstoffs an. Zu diesem Zweck wurde 50 in Gegenwart von $AgClO_4$ in Toluol gekocht (Reaktionsschritt V in Schema XXIV).

Nach 42 h findet man neben nicht identifizierten Umlagerungsprodukten und wenig 20h vor allem das bei der Thermolyse von 50 nicht entstehende p-Phenol 14h. Die Bildung von 14h läßt sich als Folge einer die Umlagerung erschwerenden und die Ringöffnung erleichtern- den Komplexierung von 50 durch Ag^+ deuten.

III.3.2.4 Zusammenfassung

Die Gesamtheit der obigen Befunde stützt die Interpretation der beobachteten thermischen Umlagerung 50 $\rightarrow$ 20h als ersten Nachweis einer Claisen-Umlagerung für 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-System¹²³). Eine in Analogie zu den verwandten Bicyclo[3.2.0]-hepta-3,6-dienen¹²⁹) bzw. Bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-onen^{130,131}) als antara-antara-Cope-Umlagerung formulierbare Umlagerung könnte

zwar die Massenspektren, nicht aber die Bildung von 20h aus 50 erklären, da bei einer solchen Umlagerung kein Platzwechsel zweier Substituenten erfolgt.

III.3.3 Thermische Umlagerung des Äthers 45 - Orientierende Versuche

Wird eine Schmelze von 50 für 2 h bei 175°C pyrolysiert, so entstehen als einzige definierte Produkte 14a und 20h (anhand des NMR-Spektrums geschätzte Produktverteilung $\frac{14a}{20h} = 40/60$). Die gleichen Produkte erhielten D.G.Farnum und M.Burr bei der Pyrolyse des Äthers 45 ^{11b}). Eine Wiederholung dieses Experiments bestätigte, daß hierbei 14a und 20h in vergleichbaren Mengen entstehen.

Diese Befunde ließen es als möglich erscheinen, daß 45 unter Durchlaufen von 50 isomerisiert. Wir untersuchten deshalb in orientierenden Versuchen auch die thermische Umlagerung von 45.

Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

- Die unter Sauerstoffverlust ablaufende Bildung von 14a aus 45 und 50 ist nur in der Schmelze zu beobachten (Reaktionsschritt VI in Schema XXIV).
- Die Endprodukte der Thermolyse von 45 sind vor allem 20h und etwas 14h.
- Für das Auftreten von 50 konnte kein Hinweis erhalten werden.
- In Abhängigkeit von den Umlagerungsbedingungen entstehen bei der Thermolyse von 45 reproduzierbar verschiedene, von uns nicht identifizierte Produkte:

Nach 30 h in siedendem Toluol hat 24 quantitativ umgelagert. Hauptprodukt ist eine Substanz, die im NMR-Spektrum bei 5.45 τ ein einzi-

ges nichtaromatisches Signal aufweist. Das durch geringere Mengen weiterer Thermolyseprodukte verunreinigte orangegelbe Öl zersetzt sich beim Versuch, es über eine Silicagel-Säule chromatographisch zu reinigen.

Kocht man 45 für 90 min in 1.2-Dichlorbenzol (170°C), so entsteht neben 20h eine gelbe Substanz 57, die nach mehrmaligem Chromatographieren (Benzol/Silicagel-Säule) in geringen Mengen rein erhalten werden konnte (F.P. $153-158^{\circ}\text{C}$):

Im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) besitzt 57 neben Aromatenprotonen ($2.15-2.88\tau$) ein (?) Proton bei 3.52τ (s).

Das UV-Spektrum zeigt Banden bei $\lambda_{\text{max}}=369\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.90$) und bei $\lambda_{\text{max}}=282\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.65$). 57 könnte aufgrund des UV-Spektrums Oxepinstruktur besitzen.

Im IR-Spektrum fehlen Hinweise auf Hydroxyl- oder Carbonylgruppen, es finden sich intensive Banden bei 1600 cm^{-1} (Doppelbindungsreich) und bei 1025 cm^{-1} (Ätherbande).

Thermisch scheint 57 vor allem in 20h überzugehen, dessen direkter Vorläufer es bei der Thermolyse von 45 sein könnte.

Kocht man 45 in Benzol in Gegenwart von LiBF_4 (heterogen), so ist nach 18 h 45 verschwunden. Neben dem Hauptprodukt 14h ließen sich in geringen Mengen 20h und auch 50 nachweisen. Offensichtlich lenkt Li^+ die Umlagerung in dieselbe Richtung wie Ag^+ .

III.4 Zusammenfassung von Kapitel III

Es zeigte sich, daß unter Bedingungen der Ag^+ -Katalyse auch Valenzisomerisierungsreaktionen des Biscyclopropenyläthers beobachtet werden können. Endprodukte der Umlagerungen des Biscyclopropenyläthers sind Phenole.

Das als primäres Umlagerungsprodukt der Ag^+ -katalysierten Umlagerung erhaltene β -Cyclopropenylacrolein zeigte eine interessante thermische Umlagerung zum Oxabicyclo[3.2.0]heptadien. Für dieses Oxabicyclo[3.2.0]heptadien konnte erstmals die Claisen-Umlagerung nachgewiesen werden.

C. Experimenteller

Teil

Allgemeines

Die folgenden physikalischen Meßgeräte wurden verwendet:

Kernresonanzspektrometer A 60 und EM 360 der Firma Varian Associates.

IR-Spektrometer Modell 125 und Modell 157 (Routinemessungen) der Firma Perkin - Elmer.

Die selbstregistrierenden UV-Spektrometer RPQ 20 und DMR 10 der Firma Zeiss.

Massenspektrometer AEI MS 902 der Firma Ass.Electrical Industries.

Die Analysen führten Herr H.Schulz und Frau M.Schwarz, Institut für Organische Chemie der Universität München, durch.

Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel Woelm 0.063 - 0.2 mm" verwendet.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblicher Standardvorschriften oder durch Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I).

Versuchsbeschreibungen

1) 2,2'-Dichlor-2,3,2',3'-tetraphenyl-1,1'-bicyclopropyl^{11,132)}

60g 1.4-Diphenylbutadien und 250g pulverisiertes Kaliumtertiärbutylat werden 5 h unter Rühren in 1 l abs. Cyclohexan zur Homogenisierung der Mischung am Rückfluß gekocht. Anschließend werden 240g (192 ml) Benzalchlorid innerhalb von 45 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe werden noch 50g Kaliumtertiärbutylat zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 16 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Mischung wird sie in 2 l Wasser/Eisessig (3/1) gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird nochmals mit 500 ml Äther/Benzol (1/1) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Wasserstrahlvacuum abgezogen. Der zurückbleibende ölige/halbfeste Rückstand wird mit Äther auf 200 ml verdünnt und über Nacht kühl stehengelassen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird isoliert und mit Äther gewaschen, bis ein lockeres helles Pulver zurückbleibt.

Ausbeute: 25 - 35 g

Mutterlauge und Waschäther werden wieder auf 200 ml eingengt und im Kühlschrank aufbewahrt. Im Verlaufe einiger Tage bis Wochen kristallisiert nochmals eine größere Menge eines Gemischs von Stereoisomeren der gewünschten Verbindung aus.

Gesamtausbeute: 40 - 50 g

Die Ausbeuten sind stark von der Qualität des eingesetzten Kaliumtertiärbutylats abhängig.

2) 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (10a)^{11,132)}

30g des wie unter 1) beschriebenen dargestellten Gemischs stereoisomerer 2,2'-Dichlor-2,3,2',3'-tetraphenyl-1,1'-bicyclopropyle werden in 500 ml absolutem DMSO digeriert. Unter Rühren wird innerhalb von 1 h eine Lösung/Suspension von 50g Kaliumtertiärbutylat in 500 ml absolutem DMSO zugetropft. Die dunkle Lösung wird weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 3 l Wasser (mit 100 ml 2n-Salzsäure angesäuert) gegossen, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Das isolierte Produkt enthält noch eine geringe Menge anorganischer Verunreinigungen, die durch Umkristallisation aus Acetonitril abgetrennt werden können. Schmp. 164-165°C. Ausbeute 21g (85%)

3) 1,2-Diphenyl-3-(1',2'-diphenyl-3'-cyclopropenyl)cyclopropenyl-liumtetrafluoroborat (16a)¹¹⁾

Zu einer Lösung von 7.5g (1.97 mmol) 10a in 120 ml trockenem Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 6.5g (1.97 mmol) Triphenylmethyltetrafluoroborat in 30 ml trockenem Acetonitril gegeben. Nach 5 min werden erst 2 ml Essigester, dann Äther bis zur einsetzenden Trübung zugegeben. Nachdem die Kristallisation eingesetzt hat, wird durch Zugabe von weiterem Äther das Kation 16a vollständig ausgefällt.

Ausbeute 7.8g (85%)

4) - 7) Umsetzungen des Kations 16a mit Nukleophilen

4) 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (10a) und 2,3,1',2'-Tetraphenyl-1,3'-bicyclopropenyl (17a)

400 mg (0.85 mmol) 16a wurden in 10 ml trockenem THF digeriert. Unter Rühren wurden 20 mg (0.53 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zugege-

ben. Nach 5 h wurde die klare Lösung wäßrig aufgearbeitet. Dabei fiel das Reaktionsprodukt aus. Ein ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts zeigte, daß eine Mischung zweier Verbindungen (10a/17a) im Verhältnis 60/40 entstanden war.

Aus Acetonitril kristallisierte zuerst das 3,3'-Bicyclopropenyl 10a aus (140 mg, 40%), das in allen physikalischen Daten mit dem nach 2) synthetisierten identisch war.

Nach Einengen der Mutterlauge konnte auch 17a in 90% Reinheit isoliert werden (80 mg, 23%). Eine nochmals umkristallisierte Probe schmolz bei 128-131°C.

- 5) 3-Cyan-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (10b) und
3-Cyan-2,3,1',2'-tetraphenyl-1,3'-bicyclopropenyl (17b)

1.5g (3.2 mmol) 16a wurden mit 160 mg (3.2 mmol) Natriumcyanid in 50 ml absolutem DMF bei Raumtemperatur bis zur völligen Lösung des Natriumcyanids gerührt. Dann wurde durch Zugabe von Wasser das Reaktionsprodukt ausgefällt, isoliert und aus Acetonitril umkristallisiert. Als erste Fraktion kristallisierte reines 10b aus. Schmp. 188-190°C.

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}$	Ber.	C 91.40	H 5.15	N 3.44
(429.7)	Gef.	C 91.13	H 5.10	N 3.57

Aus der eingeeengten Mutterlauge kristallisierte ^1H -NMR-spektroskopisch rein 17b aus. Schmp. 157-160°C (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}$	Ber.	C 91.40	H 5.15	N 3.44
(429.7)	Gef.	C 91.19	H 5.32	N 3.61

- 6) 3-Methoxy-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (10d) und
3-Methoxy-2,3,1',2'-tetraphenyl-1,3'-bicyclopropenyl (17d)

4.68g (10 mmol) 16a wurden portionsweise zu einer Lösung von 400 mg

Natrium in 100 ml Methanol gegeben. 16a löste sich auf. In der Kälte kristallisierten innerhalb von 12 h 2g einer Mischung von 10d/17d aus. Zugabe von Wasser zur Mutterlauge und Ausschütteln mit Methylenchlorid lieferte nach Abziehen des Methylenchlorids 1.7 g eines klaren Öls, das erstarrte und lt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieselbe Reinheit und Zusammensetzung wie Fraktion 1 hatte. Bleibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein rotes Öl zurück, kann eine Mischung von 10d/17d durch Zugabe von wenig Äther rein isoliert werden. Ausbeute: 3.7g (91%)

Die Mischung von 10d/17d konnte nicht durch Umkristallisieren getrennt werden. Schmp. der Mischung 10d/17d = 60/40: 108-112°C.

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}$: Ber. C 90.25 H 5.86
(412,5) Gef. C 90.12 H 5.69

7) 3-Methyl-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (10e) und
3-Methyl-2,3,1',2'-tetraphenyl-1,3'-bicyclopropenyl (17e)

Zu einer aus 2.60g (18.3 mmol) Methyljodid und 450 mg (18.5 mmol) Mg-Spänen bereiteten Methylmagnesiumjodidlösung in 80 ml trockenem Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 3.70g (9 mmol) 10d/17d in 100 ml trockenem Äther getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 1 h gerührt, dann durch Zugabe von Wasser und einigen Tropfen 2n Salzsäure aufgearbeitet. Die Ätherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abgezogen. Das Rohprodukt (Zusammensetzung 10e/17d = 60/40) wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Die erste Fraktion bestand aus reinem 10e. Schmp. 126-128°C. Ausbeute: 1.1g (31%)

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}$ Ber. C 93.90 H 6.10
(386.5) Gef. C 94.01 H 6.15

Aus der eingeeengten Mutterlauge konnte auch 17e in Form derber Kri-

stalle rein erhalten werden. Schmp. 99-101° C.

$C_{31}H_{24}$ Ber. C 93.90 H 6.10

(396.5) Gef. C 93.91 H 6.22

Die physikalischen Daten der obigen Verbindungen finden sich in Tabelle 4. Die Bicyclopropenyle 10c, 10f/17f, 10g/17g und 18e und 18g wurden von H.Kölbl zur Verfügung gestellt bzw. nach von ihm ausgearbeiteten Vorschriften²⁷⁾ synthetisiert (vgl.Schema II).

s) - 12) Ag⁺-katalysierte Umlagerungen von Bicyclopropenylen

Bei den Versuchen zur Ag⁺-katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen wurde stets so verfahren, daß eine Lösung des entsprechenden Bicyclopropenyls zu einer Lösung des Ag-Salzes im selben Lösungsmittel gegeben wurde. Um unter vergleichbaren Umlagerungsbedingungen zu arbeiten, wurden Ag-Salz und Bicyclopropenyl immer in äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Reaktionsmischungen wurden unter Lichtausschluß stehengelassen bzw. am Rückfluß erhitzt. Nach den jeweils angegebenen Reaktionszeiten wurden die Lösungen mit destilliertem Wasser versetzt und das Ag-Salz durch mehrmaliges Ausschütteln aus der organischen Phase entfernt. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden Reaktionsprodukte wurden NMR-spektroskopisch untersucht (vgl.Tab.5,8 und 10).

Obwohl sich gezeigt hatte, daß der Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Lösungsmittel keinen sichtbaren Einfluß auf den Verlauf der meisten (vgl.Tab.10) Umlagerungen hat, wurden in der Regel absolute Lösungsmittel verwendet. Dabei wurden Äther und Benzol über Natrium destilliert, Acetonitril durch Destillation über P_2O_5/K_2CO_3 absolutiert, während das verwendete Chloroform stets frisch über eine Säule von basischem Al_2O_3 (Woelm) getrocknet wurde.

$AgClO_4$ wurde vor seiner Verwendung stets durch azeotrope Destilla-

tion einer benzolischen Lösung getrocknet⁷⁸⁾. Wegen der schlechten Löslichkeit von AgClO_4 in Chloroform war bei den Umlagerungen in Chloroform stets Bodenkörper an AgClO_4 vorhanden.

Von den zahlreichen Versuchen zu Ag^+ -katalysierten Umlagerungen sind im folgenden diejenigen detailliert aufgeführt, die zu den jeweils höchsten Ausbeuten bisher unbekannter Verbindungen führten.

Die als primäre Umlagerungsprodukte entstehenden Dewarbenzole wurden in der Regel nicht isoliert, sondern aufgrund ihrer Umlagerungen zu den entsprechenden substituierten Tetraphenylbenzolen identifiziert.

8) 2,3,5,6-Tetraphenyldewarbenzol (12a)

500 mg (1.3 mmol) 10a in Chloroform werden zu 270 mg (1.3 mmol) in absolutem Chloroform gegeben und 90 min unter Lichtausschluß stehengelassen. Nach wäßriger Aufarbeitung ist 12a das einzige nachweisbare Reaktionsprodukt. Umkristallisation aus wenig Acetonitril lieferte 450 mg (90%) 12a. Schmp. 156°C .

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$ Ber. C 94.20 H 5.80

(382.5) Gef. C 94.02 H 6.07

9) 1-Methyl-2,3,5,6-tetraphenyldewarbenzol (12e) und 2-Methyl-3,4,5,6-tetraphenyldewarbenzol (19e)

a) 500 mg (1.25 mmol) 10e in 100 ml Äther wurden zu einer Lösung von 320 mg (1.25 mmol) AgSO_3CF_3 in 30 ml Äther gegeben. Nach 21 h wurde wäßrig aufgearbeitet. 10e hatte zu 82% umgelagert, in der Reaktionsmischung waren die Dewarbenzole 12e zu 56% und 19e zu 19% nachzuweisen.

Die Dewarbenzole wurden aufgrund ihrer Umlagerungen zu den Tetra-

phenylbenzolen 14e und 15e identifiziert (vgl. 14)15)).

b) 500 mg (1.25 mmol) 10e in 50 ml Benzol wurde zu einer Lösung von 260 mg AgClO_4 (1.25 mmol) gegeben und für 120 min bei 50°C umgelagert. Die Reaktionsmischung enthielt nach wäßriger Aufarbeitung 45% 12e und 55% an 1-Methyl-3,4,5,6-tetraphenylbenzol 15e.

- 10) 1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetraphenyldewarbenzol (12g) und
1,2-Dimethyl-3,4,5,6-tetraphenyldewarbenzol (19g)

500 mg (1.2 mmol) 10g in Chloroform wurden zu 250 mg (1.2 mmol) AgClO_4 in Chloroform gegeben. Nach 9 h war 10g verschwunden. Die Reaktionslösung enthielt 65% 12g und 25% 19g. Die beiden Dewarbenzole wurden aufgrund ihrer Umlagerungen zu den entsprechenden Tetraphenylbenzolen identifiziert (vgl. 17)18) und Abb.1-4)

- 11) 1-Methoxy-2,3,5,6-tetraphenyldewarbenzol (12d)

500 mg (1.2 mmol) einer Mischung von 10d/17d wurde in 50 ml Äther zu 310 mg AgSO_3CF_3 in 20 ml Äther gegeben. Aufarbeitung nach 15 min lieferte ein Produktgemisch, in dem 12d zu 89% neben seinem thermischen Umlagerungsprodukt 14d und Spuren (knapp über der Nachweisgrenze des NMR-Spektrometers) des Tetraphenylbenzols 15d vorlag. 12d wurde aufgrund seiner Umlagerung zu 14d identifiziert (vgl. 19)).

- 12) 1-Methyl-4-methoxy-2,3,5,6-tetraphenyldewarbenzol (12f)

150 mg (0.35 mmol) 10f/17f (90/10, aus CH_3CN umkristallisiert) wurden mit 90 mg (0.35 mmol) AgSO_3CF_3 in 20 ml Äther 18 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Produktmischung enthielt 58% 12f neben 32% 15f und 10% der Spiroverbindung 22. 12f wurde aufgrund seiner Umlagerung zu 14f identifiziert (vgl. 22)).

Die physikalischen Daten der Dewarbenzole finden sich in den Tabellen 6 und 9.

13) - 23) Umlagerungsreaktionen der Dewarbenzole und Darstellung von Tetraphenylbenzolen

13) Ag⁺-katalysierte Umlagerung von 12a zu 1,2,3,5-Tetraphenylbenzol (20a)

250 mg des Dewarbenzols 12a wurden in 40 ml Chloroform mit 200 mg AgClO₄ erst 6 h bei Raumtemperatur stehengelassen, dann 18 h am Rückfluß gekocht. In der Produktmischung war 20a zu etwa 70% neben 14a nachzuweisen und konnte aus Acetonitril kristallin erhalten werden. Die isolierte Probe erwies sich in allen spektroskopischen Daten identisch mit der nach Lit. 35) unabhängig synthetisierter authentischen Verbindung.

Schmp. 219 - 220°C.

14) Thermische Umlagerung von 12e zu 1-Methyl-2,3,5,6-tetraphenylbenzol (14e)

Die nach 9b) hergestellte Mischung von 15e und 12e wurde in siedendem Toluol gekocht. Dabei hatte 12e nach 19 h in 14e umgelagert. Aus einer konzentrierten Lösung des Umlagerungsproduktes in Chloroform kristallisierte 14e in Form farbloser Würfel aus.

Schmp. 269 - 270°C.

Eine nach 9b) aus 350 mg 10e hergestellte Mischung von 45% 12e und 55% 15e wurde gesondert in siedendem Toluol umgelagert, wobei nach jeweils 1 h zwei Proben der Reaktionslösung abgenommen wurden. Aus der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs nach 60 min bzw. 120 min errechnete sich für 12e in siedendem Toluol (110°C) eine Halbwertszeit von 3 h.

Das aus der Umlagerung von 12e erhaltene 14e erwies sich in allen spektroskopischen Daten identisch mit einer Verbindung, die R.Weiß und M.Seitz aus der Umsetzung von 3-Methyl-1,2-diphenylcyclopropen mit Diphenylcyclopropenylumperchlorat isolierten und für die in Analogie zu einer Arbeit von D.M.Stehouwer und D.T.Longone³⁶⁾ die Struktur des 1-Methyl-2,3,5,6-tetraphenylbenzols 14e zu postulieren war.

15) Thermische Umlagerung von 19e zu 1-Methyl-3,4,5,6-tetraphenylbenzol 15e

Das aus Versuch 9a) erhaltene Dewarbenzol 19e wurde in einer Lösung des Produktgemischs in C_6D_6 bei 50°C im thermostatisierten NMR-Gerät (Temperaturkonstanz $\pm 1^\circ C$) in 15e umgelagert und die Umlagerung 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei wurde die zeitliche Abnahme der Intensität des Protons in 1-Position von 19e gegen das entsprechende Signal des bei 50°C stabilen Dewarbenzols 12e gemessen. Aus den Messungen wurde für 19e bei 50°C eine Halbwertszeit von 60 ± 3 min ermittelt. Aus verschiedenen Umlagerungsversuchen isolierte Proben von 15e (Schmp. 180-186) erwiesen sich in allen physikalischen Eigenschaften identisch mit der nach Lit. 37) unabhängig synthetisierten authentischen Verbindung.

$C_{31}H_{24}$ Ber. C 93.89 H 6.10
(396.5) Gef. C 94.04 H 6.04

16) Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 12e zu 1-Methyl-2,4,5,6-tetraphenylbenzol (20e)

Eine durch Ag^+ -katalysierte Umlagerung von 400 mg 10e in Chloroform erzeugte Mischung von 68% 12e und 32% 15e wurde in Benzol 40 h mit 250 mg $AgClO_4$ gekocht. Die Produktmischung hat lt. NMR-Spektrum

eine Zusammensetzung von 52% 20e, 16% 14e und 32% 15e. Nachdem über eine Silicagel/Benzol-Säule wenig schwarzbraune Verunreinigungen abgetrennt worden waren, kristallisierte aus CH_3CN eine Mischung von 20e/14e avs. Nach mehrfachem Umkristallisieren und Auslese der Kristalle konnte in geringer Menge 20e rein erhalten werden (Schmp. 225-227°C).

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}$ Ber. C 93.89 H 6.10
(396.5) Gef. C 93.45 H 6.06

17) Thermische Umlagerung von 12g zu 1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetra-phenylbenzol (14g)

Zwei nach Vers. 10) aus je 180 mg 10g und anschließendem Kochen in Chloroform hergestellte Mischungen von 65% 12g und 35% 15g wurden in C_6D_6 gelöst und im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im Thermostaten (Temperaturkonstanz besser $\pm 0.1^\circ\text{C}$) bei 110°C bzw. 120°C umgelagert. In Abständen von 120 min wurden die Proben auf Raumtemperatur abgeschreckt und die jeweiligen Zusammensetzungen ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt. Bei 110°C wurde die zeitliche Abnahme der Konzentration von 12g auf das konstante Signal der Methylgruppen von 15g bezogen, bei 120°C wurde ein innerer Anisolstandard verwendet. Infolge der extremen Schwerlöslichkeit des entstehenden 14g konnten nur für die Anfangsphasen der Umlagerungen saubere Integrale erhalten werden.

Aus den Messungen wurden für 12g bei 110°C eine Halbwertszeit von 26 h 45 min, bei 120°C eine Halbwertszeit von 15 h 55 min ermittelt. Aus der benzolischen Lösung ausgefallenes, feinkristallines 14g wurde isoliert. Schmp. 357 - 358°C .

Ein identisches Produkt erhielt H.Kölbl in Analogie zu Lit. 32) aus der Umsetzung von 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylpentadienon mit Diphenylacetylen.

18) Thermische Umlagerung von 19g zu 1,2-Dimethyl-3,4,5,6-tetra-phenylbenzol (15g)

Das nach Vers. 10) hergestellte Dewarbenzol 19g wurde in einer Lösung des Produktgemischs in C_6D_6 bei $55^\circ C$ im thermostatisierten NMR-Gerät zu 15g umgelagert. Die Umlagerung wurde anhand der Zunahme der Intensität des Signals von 15g gegen das konstante Signal des in der Mischung vorhandenen 12g verfolgt. Aus den Messungen wurde für die Umlagerung von 19g in 15g bei $55^\circ C$ eine Halbwertszeit von 95 min ermittelt.

Geringe Mengen 15g konnten isoliert und bezüglich IR- und 1H -NMR-Spektren sowie Schmelzpunkt mit der von G.Maier, Marburg hergestellten authentischen Verbindung verglichen und als identisch identifiziert werden. Schmp. 232 - 233 C.

19) Thermische Umlagerung von 12d zu 4-Methoxy-2,3,5,6-tetraphenylbenzol (14d)

Nach Vers. 11 hergestelltes Dewarbenzol 12d wurde bei $55^\circ C$ im thermostatisierten NMR-Gerät (Temperaturkonstanz $\pm 1^\circ C$) zu 14d umgelagert. Die Umlagerung wurde anhand der zeitlichen Abnahme der Intensität des Signals der OCH_3 -Gruppe gegen einen inneren Anisolstandard in C_6D_6 verfolgt. Aus den Messungen wurde für 12d bei $55^\circ C$ eine Halbwertszeit von 20 ± 0.3 min ermittelt.

14d kristallisierte aus der konzentrierten benzolischen Lösung aus. (Schmp. 225-226) und erwies sich in allen physikalischen Daten identisch mit der nach Lit. 42) unabhängig synthetisierten authentischen Verbindung.

$C_{31}H_{24}O$ Ber. C 90.25 H 5.86

(412.5) Gef. C 90.25 H 5.74

20) 1-Methoxy-3,4,5,6-tetraphenylbenzol (15d)

In Analogie zu Lit. 42) wurde das nach Lit. 43) synthetisierte 2,3,4,5-Tetraphenylphenol zu 15d methyliert. 200 mg des Phenols wurden in einer Lösung von 320 mg Natriumhydroxid in 25 ml Äthanol gelöst und nach Zugabe von 2 ml Dimethylsulfat 10 min gerührt. Nach Zugabe von 15 ml konz. Ammoniak entstand ein farbloser Niederschlag, der isoliert, mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Schmp. 179-180°C.

Ausbeute: 120 mg (58%)

$C_{31}H_{24}O$ Ber. C 90.25 H 5.86
(412.5) Gef. C 89.95 H 5.59

21) 1-Methoxy-2,4,5,6-tetraphenylbenzol (20d)

Zu Vergleichszwecken wurde 20d nach Lit. 42) durch Methylierung des nach Lit. 43) hergestellten 2,4,5,6-Tetraphenylphenols synthetisiert. Schmp. 179-180°C.

$C_{31}H_{24}O$ Ber. C 90.25 H 5.86
(412.5) Gef. C 89.72 H 5.65

22) Thermische Umlagerung von 12f zu 1-Methyl-4-methoxy-2,3,5,6-tetraphenylbenzol (14f)

Nach Vers. 12) hergestelltes 12f wurde in $CDCl_3$ im NMR-Röhrchen bei 55°C im thermostatisierten NMR-Gerät in 14f umgelagert. Die zeitliche Abnahme von 12f wurde als Änderung des Anteils von 12f an der Gesamtmenge 12f/14f ermittelt, da die aus der Abnahme von 12f und aus der Zunahme von 14f errechneten Werte wegen teilweise schlechter Integrale verschieden waren. Die so ermittelte Halbwertszeit für die Umlagerung von 12f bei 55°C war 140 min.

12f läßt sich aus Acetonitril kristallin erhalten. Schmp. 320-321°C.

$C_{32}H_{26}O$ Ber. C 89.89 H 6.12

(427.6) Gef. C 86.99 H 5.92 (= 0.965 x $C_{32}H_{26}O$)

23) 1-Methyl-2-methoxy-3,4,5,6-tetraphenylbenzol (15f)

15f konnte nur in sehr geringen Mengen aus verschiedenen Umlagerungsversuchen des Gemischs 10f/17f rein erhalten werden. Die reine Verbindung schmilzt bei 187-189°C.

Die z.T. wenig befriedigenden analytischen Daten der Tetraphenylbenzole sind darauf zurückzuführen, daß die meist geringen isolierten Mengen kein mehrfaches Umkristallisieren zuließen. In allen Fällen wurden aber aus den Massenspektren die korrekten Molekulargewichte erhalten. Die physikalischen Daten der Tetraphenylbenzole finden sich in den Tabellen 7 und 9.

24) - 30) Spiroverbindungen

24) 6-Hydroxy-1,2,4,5-tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-dien (32a)

3g des Kations 16a (6.4 mmol) wurden 16 h in 200 ml Methylenchlorid, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt worden waren, gekocht. Anschließend wurde die organische Phase zur Entfernung der entstandenen Säure zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende helle Öl war lt. 1H -NMR-Spektrum die reine Verbindung 32a. Aus wenig Äther/Hexan kristallisierten im Kühlschrank 1.9g (4.8 mmol) 32a aus. Schmp. 137-140°C

Ausbeute: 1.9g (75%)

$C_{30}H_{22}O$ Ber. C 90.42 H 5.56

(398.5) Gef. C 90.29 H 5.57

25) 6-Methoxy-1,2,4,5-tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-dien (32b)

Analog Vers. 24) in Gegenwart von 1 ml Methanol. Aus 3g (6.4 mmol) 16a wurden 1.8g (4.4 mmol) 32b in kristalliner Form erhalten.

Schmp. 123-124°C

Ausbeute: 1.8g (70%)

$C_{31}H_{24}O$ Ber. C 90.25 H 5.86

(412.5) Gef. C 89.91 H 5.70

26) 6-Chlor-1,2,4,5-tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-dien (32c)

Zu einer Lösung von 1g (2.5 mmol) 32a in 20 ml trockenem Methylenchlorid wurden 500 mg (4.2 mmol, 0,3 ml) Thionylchlorid in 10 ml trockenem Methylenchlorid unter Rühren in Gegenwart eines Bodenkörpers von Kaliumcarbonat zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur noch 1 h gerührt, anschließend die Mischung 5 min gekocht. Nach wäßriger Aufarbeitung und Trocknen der Methylenchloridphase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende grünliche Öl war bis auf Spuren von Verunreinigungen die einheitliche Verbindung 32c. 32c ist nur sehr schwer zur Kristallisation zu bringen, konnte aber einmal nach Chromatographieren mit Hilfe einer Benzol/Cyclohexan (1/1) - Silicagel - Säule aus Acetonitril kristallin erhalten werden. Die Kristalle schmolzen bei 75 - 78°C.

$C_{30}H_{21}Cl$

(416.9) $M^+(m/e)$ 416

27) 6-Methoxy-6-methyl-1,2,4,5-tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-dien (22)

1g (2.3 mmol) einer Mischung von 10f/17f in 70 ml Methanol wurden zu einer Lösung von 500 mg (2.4 mmol) $AgClO_4$ in 15 ml Methanol ge-

geben und bei Raumtemperatur für 30 min stehengelassen. Anschließend wurde mit Methylenchlorid/Wasser versetzt, die Methylenchloridphase zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. In der zurückbleibenden Produktmischung war 22 Hauptprodukt (bis zu 80%) und konnte aus Äther/n-Hexan kristallin erhalten werden. Schmp. 139-144°C.

Ausbeute: 450 mg (45%)

$C_{32}H_{26}O$ Ber. C 89.89 H 6.10
(426.6) Gef. C 89.77 H 6.15

28) 6-(p-Methoxyphenyl)-1,2,4,5-tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-dien und 6-(o-Methoxyphenyl)-1,2,4,5-tetraphenylspiro[2.3]hexa-1,4-dien (32d/32e)

200 mg (0.43 mmol) 16a wurden unter starkem Rühren zu auf 110°C vorgeheiztem Anisol gegeben. Innerhalb von 30 sek entstand und verschwand eine tiefkarminrosa Färbung. Nach 5 min wurde die Lösung abgekühlt, mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus Äther kristallisierten sehr langsam große Kristalle einer 2/1-Mischung von 32d/32e aus. Schmp. 133-135°C.

$C_{36}H_{26}O$ Ber. C 90.98 H 5.75
(488.6) Gef. C 90.74 H 5.69

29) 1,2,4,5-Tetraphenyl-6-tolylspiro[2.3]hexa-1,4-dien (32f) und Spiro[1.2-diphenylcyclopropen-3,1'-(2',3'-Diphenyl-7'-methyl-1',4'-dihydronaphthalin)] (35a)

400 mg (0.86 mmol) 16a wurden in 120 ml Toluol von 110°C gegeben und nach 1 h wie unter Vers. 28) aufgearbeitet. Aus Acetonitril kristallisierte zuerst 32f aus. Schmp. 211-213°C.

Ausbeute: 140 mg (35%)

$C_{37}H_{28}$ Ber. C 94.03 H 5.97

(472.6) Gef. C 93.96 H 5.82

Aus der Mutterlauge kristallisierte nach Einengen 35a aus.

Schmp. 157–159°C. Ausbeute: 165 mg (40%)

$C_{37}H_{28}$ Ber. C 94.03 H 5.97

(472.6) Gef. C 93.80 H 5.93

30) Spiro[1.2-diphenylcyclopropen-3,1'-(2',3'-diphenyl-1',4'-dihydronaphthalin)] (35b)

500 mg (1.1 mmol) 16a wurden 17 h in 250 ml absolutem Benzol gekocht und anschließend wie unter 28) aufgearbeitet. Aus Acetonitril kristallisierten 100 mg gelber Kristalle aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren farblos wurden und bei 185–186°C schmolzen.

$C_{36}H_{26}$ M^+ (m/e) 458

(458.6)

31) 1,4,5-Triphenylnaphtho(2,1b)furan (38)

Aus 1.5g 32a (Rohprodukt nach Vers. 24) wurde nach Vers. 26) die Chlorverbindung 32c hergestellt. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in 10 ml trockenem Toluol gelöst und zu einer siedenden Lösung von 750 mg (3.6 mmol) $AgClO_4$ in trockenem Toluol gegossen. Nach Abkühlen der Lösung wurde wäbrig aufgearbeitet, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde über eine kurze CCl_4 -Silicagel-Säule von schwarzbraunen Verunreinigungen befreit und aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde die kristalline Verbindung 38 erhalten.

Schmp. 212-215°C. Ausbeute: 180 mg

$C_{30}H_{20}O$ Ber. C 90.88 H 5.08

(396.5) Gef. C 90.87 H 5.24

32) Oxidation von 32a

800 mg (2 mmol) 32a wurden bei Raumtemperatur in 25 ml Methylenchlorid 16 h mit einem Überschuß an aktivem Mangandioxid (Fa. Merck) gerührt. Nach Filtrieren und Trocknen wurde das Methylenchlorid abgezogen und der Rückstand in Äther/n-Hexan aufgenommen. Als erste Fraktion kristallisierten 250 mg des 3,4-Diphenyldihydrofuran-2-on-5-spiro-3'-(1',2'-diphenylcyclopropen) 37 aus (Schmp. 162-163°C). 37 war in allen spektroskopischen Eigenschaften mit der von C. Priesner unabhängig durch Dimerisation von Diphenylcyclopropenon¹³³⁾ hergestellten authentischen Verbindung¹¹³⁾ identisch.

Nach längerem Stehen kristallisierte aus Äther/n-Hexan eine zweite Fraktion aus (125 mg), die über eine Benzol-Silicagel-Säule in ihre beiden Komponenten 37 und 38 aufgetrennt werden konnte. Das aus diesem Versuch gewonnene 38 war identisch mit dem nach Vers. 31) hergestellten.

33) 4-Methyl-1,5,6-triphenylbenz(f)chinolin (39)

200 mg 16a wurden 6 h in 10 ml trockenem Acetonitril gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und bis zur einsetzenden Trübung mit n-Hexan versetzt. Aus der Lösung kristallisierten 180 mg des Tetrafluoroborats 39b aus (83%). Durch Zugabe von 0.3 ml N,N-Diisopropyläthylamin zu einer Lösung von 39b in Acetonitril wurde 39 freigesetzt und kristallisierte aus der Lösung aus. Ausbeute 115 mg (60%).

Schmp. 235-236°C

$C_{32}H_{23}N$ Ber. C 91.22 H 3.32 N 3.32

(421.5) Gef. C 91.22 H 3.46 N 3.46

39 konnte auch als Hauptprodukt der Reaktion von 32c mit $AgClO_4$ in siedendem Acetonitril eindeutig in den 1H -NMR-Spektren nachgewiesen werden.

34) TCNE-Addukt von 32b (41)

100 mg (0.24 mmol) 32b in 5 ml absolutem Benzol wurden aufgeköcht, bis die Lösung tiefrot gefärbt war. Zu der wieder abgekühlten, weiterhin tiefroten Lösung wurde eine Lösung von 35 mg (0.27 mmol) TCNE in 6 ml absolutem Benzol gegeben, woraufhin sofortige Entfärbung der Lösung beobachtet wurde. Nach 20 h bei Raumtemperatur war lt. Dünnschichtchromatogramm kein 32b mehr in der Reaktionsmischung vorhanden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 75 mg (57%).

Schmp. 231-232°C.

$C_{37}H_{24}N_4O$ Ber. C 82.20 H 4.47 N 10.36

(540.6) Gef. C 82.15 H 4.38 N 10.74

35) TCNE-Addukt von 22 (42)

160 mg (0.38 mmol) 22 wurden mit 50 mg (0.39 mmol) TCNE 48 h in absolutem Benzol am Rückfluß gekocht. Obwohl nach dieser Zeit immer noch Spuren von 22 nachweisbar waren, wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Es bildeten sich farblose Würfel vom Schmp. 237-240°C.

$C_{58}H_{26}N_4O$ Ber. C 82.29 H 4.73 N 10.10

(554.6) Gef. C 82.52 H 4.69 N 10.74

36) TCNE-Addukt von 32a (43)

100mg (0.25 mmol) 32a und 34 mg (0.27 mmol) TCNE wurden in 15 ml absolutem Benzol 24 h gekocht. Nach dieser Zeit war kein 32a mehr nachweisbar. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln (Acetonitril, Äther/n-Hexan, CCl_4) behandelt, ohne daß ein Produkt auskristallisierte. Erst Zugabe von tert. Butanol zu einer Lösung in wenig Methylenchlorid lieferte einen kristallinen Niederschlag (Schmp. 89-91), der aber lt. ^1H -NMR-Spektrum noch Lösungsmittel enthielt.

$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ M^+ (m/e) 526
(526.6)

37) Umsetzung von 32b mit 4-Phenyl-1.2.4-triazolindion (44)

Eine nach vorherigem Erhitzen tiefrote Lösung von 100 mg (0.25 mmol) 32b in 10 ml absolutem Benzol wurde mit einer Lösung von 44 mg (0.25 mmol) des Triazolindions bei Raumtemperatur versetzt. Bei Zugabe der ersten Tropfen wurde sofortige Entfärbung der beiden tiefroten Lösungen beobachtet. Nach 6 h wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Acetonitril versetzt. Es kristallisierte eine Verbindung 44 aus, die sich bei 235°C zu zersetzen begann. Ausbeute: 40 mg. Von der Verbindung 44 konnten weder korrekte Analysenwerte, noch ein Molekulargewicht aus dem Massenspektrum erhalten werden. Die physikalischen Daten der Verbindungen aus den Versuchen 24)-37) finden sich in den Tabellen 17 und 18.

38) 1-(p-N,N-Dimethylaminophenyl)-2,3,4,5-tetraphenylbenzol (33)

a) Wie unter Vers. 28) wurden 350 mg (0.75 mmol) 16a zu 80 ml N,N-Dimethylanilin (frisch destilliert) von 110°C gegeben. Die abgekühlte Lösung wurde mit 80 ml Äther versetzt und zweimal mit

200 ml 2n Salzsäure ausgeschüttelt. Die Ätherphase wurde zweimal mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und der Äther abgezogen. Der Rückstand wurde mit wenig Äther versetzt. Im Kùhlschrank kristallisierten 215 mg (58%) der Verbindung 33 aus. Schmp. 225-231°C.

C₃₈H₃₁N Ber. C 90.98 H 6.23 N 2.79

(501.7) Gef. C 90.25 H 6.13 N 3.34

M⁺ (m/e) 501

b) 300 mg (0.65 mmol) 16a in 15 ml absolutem Methylenchlorid wurden mit einer Lösung von 78 mg (0.65 mmol) N,N-Dimethylanilin in 5 ml absolutem Methylenchlorid versetzt. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein Rückstand blieb, der mit Äther gewaschen wurde. Ein IR-Spektrum zeigte eine Cyclopropenbande und die breite Bande des Tetrafluoroborat-Anions. Das Spektrum unterschied sich deutlich von dem von 16a. Eine Suspension des Niederschlags wurde in absolutem Benzol mit Natriumhydrid behandelt. Nach 16 h wurde die Lösung wäÙrig aufgearbeitet und das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl mit wenig Äther versetzt. Es kristallisierte 33 aus, das in allen Daten mit dem aus 38a) erhaltenen identisch war. Die physikalischen Daten von 33 finden sich in Kap. II.3.2.

39) 3,3-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)äther (45)

Der Äther wurde nach der geringfügig modifizierten Methode von G.Farnum und M.Burr¹¹⁸⁾ durch Zugabe einer Lösung des Diphenylcyclopropenyliumperchlorats 46 in Acetonitril zu einer wäÙrigen Natriumhydrogencarbonat- oder besser Kaliumdihydrogenhypophosphitlösung hergestellt

40) ß-5-(1,2-Diphenylcyclopropenyl)-cis-α,ß-diphenylacrolein (49)

a) Zu einer Lösung von 700 mg (3.4 mmol) AgClO₄ in 30 ml absolutem Benzol wurde unter Rùhren eine Lösung von 1g (2.5 mmol) 45 in 40 ml

absolutem Benzol gegeben. Nach 4 min wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser gestoppt, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Nach Zugabe von wenig Acetonitril kristallisiert langsam 49 in der Kälte aus. Die Ausbeuten an 49 schwanken stark mit geringen Veränderungen der Versuchsführung. Anwesenheit größerer Mengen an α -Phenylzimaldehyd 47 erschwert die Isolierung von 49.

Schmp. 125-127°C

$C_{30}H_{22}O$ Ber. C 90.42 H 5.56

(398.5) Gef. C 89.81 H 5.59

M^+ (m/e) 398

b) 320 mg (0.8 mmol) in 120 ml absolutem Äther wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 206 mg (0.8 mmol) $AgSO_3CF_3$ in 50 ml absolutem Äther gegeben und 30 min unter Lichtausschluß stehengelassen. Dann wurde durch Zugabe von Wasser die Reaktion gestoppt und wie üblich aufgearbeitet. Aus wenig Acetonitril kristallisierten 110 mg (35%) 49 aus.

41) 2,3,5,6-Tetraphenylphenol (14h)

Wie unter 40a) bei 50°C. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden schwarzgrünen Öl wurden nach Zugabe von Äther 450 mg (65%) 14 isoliert. Die Verbindung war in allen physikalischen Eigenschaften mit der nach Lit. 43) unabhängig synthetisierten authentischen Verbindung identisch.

Schmp. 271-272°C

$C_{30}H_{22}O$ Ber. C 90.42 H 5.56

(398.5) Gef. C 90.12 H 5.46

42) Katalysierte Umlagerungen von 49

a) 60 mg (0.15 mmol) 49 in C_6D_6 werden im NMR-Röhrchen mit 30 mg $AgClO_4$ (0.15 mmol) bei +10°C versetzt. Da keine Veränderung des Aus-

gangsprodukts zu beobachten war, wurde die Lösung im NMR-Gerät auf +20°C erwärmt. Dabei trat plötzlich Umlagerung des Aldehyds 49 in 14h ein, ohne daß Zwischenstufen zu entdecken gewesen wären. Aus dem Inhalt des NMR-Röhrchens wurde nach wäßriger Aufarbeitung lt. Dünnschichtchromatogramm reines 14h gewonnen (Schmp. 269-272°C).

b) 60 mg (0.15 mmol) 49 in CDCl_3 wurden bei +40°C mit einem Jodkristall versetzt. Das sofort danach aufgenommene Spektrum war bereits das von 14h. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde lt. IR-Spektrum reines 14h isoliert.

43) 1,4,5,7-Tetraphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (50)

a) 150 mg (0.38 mmol) 49 wurden 1 h in Benzol gekocht. Im Reaktionsprodukt war nach dieser Zeit kein 49 mehr zu entdecken. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus wenig Acetonitril 50 kristallin erhalten. Schmp. 166-168°C. Ausbeute: 95 mg (65%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}$ Ber. C 90.42 H 5.56

(398.5) Gef. C 89.07 H 5.54

b) 2.0g (5 mmol) 45 wurden nach Vers. 40a) mit 1.4g (6.8 mmol) AgClO_4 umgelagert. Die Produktmischung enthielt neben 49 auch noch beträchtliche Mengen an 47 und etwas 14h. 49 wurde in diesem Versuch nicht isoliert, sondern die gesamte Produktmischung 1 h in Benzol gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte 50 durch Chromatographieren über eine Benzol-Silicagel-Säule von den anderen Verbindungen abgetrennt werden. 50 wird als unpolarste der Verbindungen des Produktgemischs in der ersten Fraktion erhalten. Aus Acetonitril kristallisierten insgesamt 520 mg reines 50 aus.

Ausbeute: 520 mg (26%)

44) 1,4,5,7-Tetraphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hept-3-en (53)

125 mg (3.1 mmol) 50 wurden in Methylenchlorid gelöst und das Lösungsmittel wieder abgezogen. Das zurückbleibende Öl wurde in 50 ml warmem Methanol aufgenommen, die Lösung abgekühlt und zu einer mit Wasserstoff gesättigten Suspension Hydrierkatalysator (Pd auf Aktivkohle, 10% Pd, Fa. Merck) gegeben. Bei Raumtemperatur wurde die Mischung unter einer Wasserstoffatmosphäre von Normaldruck gerührt. Nach 24 h war ein farbloser Festkörper ausgefallen, der abfiltriert, in Methylenchlorid gelöst und durch nochmalige Filtration vom Katalysator getrennt wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Es wurden 80 mg 53 vom Schmelzpunkt 198-207°C erhalten.

$C_{30}H_{24}O$ Ber. C 89.96 H 6.04

(400.5) Gef. C 89.76 H 5.93

Die physikalischen Daten der Verbindungen 49, 50 und 53 finden sich in Kapitel III.

45) Thermolyse von 50

a) 40 mg (0.1 mmol) 50 wurden für 2 h bei 170°C aufgeschmolzen. Über eine Benzol-Silicagel-Säule wurde das Reaktionsprodukt in zwei Fraktionen aufgetrennt, aus denen die mit den authentischen Verbindungen identischen Verbindungen 14a und 20h in geringer Menge kristallin erhalten werden konnten.

b) 150 mg (0.38 mmol) 50 wurden in 50 ml Toluol 2 Tage gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Acetonitril als einzige Verbindung 20h erhalten und durch Vergleich mit der authentischen Verbindung eindeutig identifiziert. In der Mutterlauge konnte neben 20h nur noch in geringen Mengen unumgelagertes 50 entdeckt werden.

46) Thermolyse von 50 in Gegenwart AgClO_4

80 mg (0.2 mmol) 50 wurden mit 80 mg (0.4 mmol) AgClO_4 42 h in Toluol gekocht. Nach wäßriger Aufarbeitung, Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wurden aus Äther 15 mg 14a erhalten. Aus der Mutterlauge konnten aus Acetonitril 10 mg 20h isoliert werden. Beide Verbindungen waren lt. IR- bzw. ^1H -NMR-Spektren identisch mit den authentischen Verbindungen. In der Mutterlauge konnten keine weiteren Produkte nachgewiesen werden.

Zur Kinetik der Umlagerung von 10g

4 Proben von je 100 mg (0.24 mmol) reinem 10g wurden im NMR-Röhrchen in C_6D_6 gelöst, dem als Standard Anisol (20-30 mg, 0.21-0.23 mmol) zugesetzt worden war.

Die abgeschmolzenen NMR-Röhrchen wurden unter Lichtausschluß in thermostatisierte Bäder der jeweiligen Umlagerungstemperatur gegeben. Die Temperaturkonstanz war für die Umlagerung bei $110^{\circ}C \pm 0.5^{\circ}C$ (thermostatisiertes Ölbad), für die Umlagerungen bei $120^{\circ}C$, $130^{\circ}C$ und $140^{\circ}C$ besser als $\pm 0.1^{\circ}C$ (Thermostat).

In bestimmten Intervallen wurden die Proben entnommen und sofort auf $+15^{\circ}C$ abgeschreckt. Die Zusammensetzung der Lösungen wurde 1H -NMR-spektroskopisch ermittelt.

Jede der Umlagerungen wurde für mindestens 2 Halbwertszeiten verfolgt (pro Umlagerung 10-13 Meßpunkte). Anschließend wurden die Umlagerungen bei der jeweiligen Temperatur fortgeführt, bis 10g 1H -NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar war. Die Zusammensetzung der Produktgemische wurde 1H -NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$ ermittelt.

Bei allen vier Temperaturen folgten die Umlagerungen einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung. Die k_1 -Werte wurden aus den den Zeichnungen entnommenen Halbwertszeiten errechnet.

Aktivierungsparameter:

Aus der Temperaturabhängigkeit von k_1 wurden die Aktivierungsparameter der Umlagerung ermittelt.

Die Aktivierungsenergie E_A wurde durch Auftragen von $\log k_1$ gegen $\frac{1}{T}$ wie üblich erhalten (Abb.5)^{102,103}).

$$E_A = -4.576 \cdot c \text{ [cal/mol]}$$

Aus der Arrhenius-Gleichung konnte mit Hilfe von E_A der Stoßfaktor $\log A$ errechnet werden.

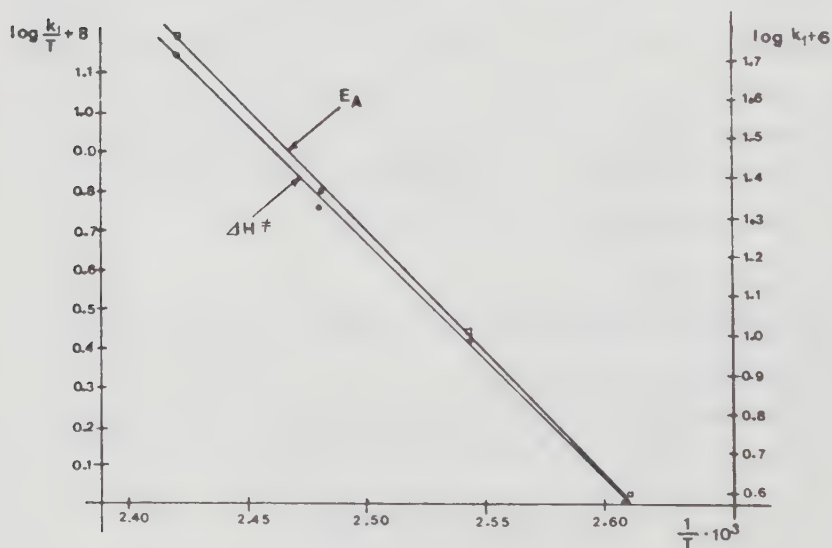
$$\log k_1 = \log A - \frac{E_A}{4.576 \cdot T}$$

Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ wurde graphisch durch Auftragen von $\log \frac{k}{T}$ gegen $\frac{1}{T}$ ermittelt^{102,103)} (Abb. 5). Mit Hilfe des so erhaltenen Wertes konnte auch noch die Aktivierungsentropie der Umlagerung $\Delta S^\ddagger$ aus der umgeformten Eyring-Gleichung berechnet werden.

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 (\log k_1 - 10.32 - \log T) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} [\text{cal/grad.mol}]$$

Die erhaltenen Werte finden sich in Kapitel I.4.4.3

Abb. 5 Ermittlung der Aktivierungsparameter E_A und $\Delta H^\ddagger$ für die thermische Umlagerung von 10g



D. Zusammenfassung

- Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß die Ag^+ -katalysierte Umlagerung Bicyclopropenyl $\rightarrow$ Dewarbenzol eine Reaktion von großer Anwendungsbreite ist. Sie ermöglichte seit ihrer Entdeckung die Synthese von 15 Dewarbenzolen (6 davon im Rahmen der vorliegenden Dissertation), von denen einige nach den bisher bekannten Dewarbenzolsynthesen nicht zu erzeugen gewesen wären.
- Es zeigte sich, daß sich offensichtlich nur akzeptorsubstituierte Bicyclopropenyle nicht umlagern lassen.
- Die Einflüsse von Substituenten und Umlagerungsbedingungen auf Produktverteilungen und Geschwindigkeiten der Reaktion wurden aufgrund der vorliegenden Arbeit abschätzbar, so daß eine planmäßige Anwendung der Reaktion für synthetische Zwecke möglich sein sollte.
- Der aus den während der Untersuchung gemachten Beobachtungen abgeleitete Mechanismus für die Ag^+ -katalysierte Umlagerung von Bicyclopropenyle ist mit allen experimentellen Befunden in Einklang zu bringen. Er kann in seinen Grundzügen als bewiesen angesehen werden.
- Während der Arbeiten wurde auch noch eine bisher unbekannte Isomerisierungsmöglichkeit von Dewarbenzolen unter Ag^+ -Katalyse entdeckt.
- Ausgehend von der zu beobachtenden Spezifität des Katalysators Ag^+ wurde mit Hilfe qualitativer Überlegungen eine Modellvorstellung zur Natur der Ag^+ -katalysierten Umlagerungen formuliert.
- Aufgrund der beobachteten Analogien von Ag^+ -katalysierter und thermischer Umlagerung von Bicyclopropenyle wurde ein mechanistisches Konzept für die thermische Aromatisierung von Bicyclopropenyle entwickelt. Charakteristikum dieses Konzepts sind zur Ag^+ -katalysierten Umlagerung analoge Dewarbenzolz Zwischenstufen.

- Versuche, dieses mechanistische Konzept durch Nachweis der Dewarbenzolzwischenstufen zu verifizieren, scheiterten aus dem prinzipiellen Grund der relativen thermischen Instabilität der Dewarbenzole.
- Auch die Widerlegung des mechanistischen Konzepts war nicht möglich. Eine dem Anschein nach gegen das mechanistische Konzept sprechende Abweichung der Produktverteilungen der Ag^+ -katalysierten und thermischen Umlagerung eines Bicyclopropenyls konnte erklärt werden, indem eine Cope-Umlagerung wahrscheinlich gemacht und damit in den Zusammenhang zur thermischen Umlagerung gestellt werden konnte.
- Es konnte gezeigt werden, daß Cyclopropenylcyclopropenylium-Ionen zu entsprechenden Spirokationen umlagern können, wodurch auf einfache Weise eine Reihe von Spirocyclopropenen zugänglich wurde.
- Damit war auch die Deutung der Entstehung eines Spiro[2.3]hexadiens bei der Ag^+ -katalysierten Umlagerung eines Bicyclopropenylmethyläthers zwanglos möglich.
- Während der Arbeiten wurde eine zum Aufbau eines kondensierten heterocyclischen Ringsystems führende Reaktion gefunden, die zu synthetischen Zwecken ausbaufähig ist.
- Die Untersuchungen zeigten, daß die thermische Umlagerung von Cyclopropenylcyclopropenylium-Ionen anscheinend keinen Weg zur Erzeugung von Phenylkationen öffnet.
- Es zeigte sich, daß unter Bedingungen der Ag^+ -Katalyse auch Valenzisomerisierungsreaktionen des Bicyclopropenyläthers beobachtet werden können.
- Das als primäres Umlagerungsprodukt erhaltene 3-Cyclopropenylacrolein zeigte eine interessante Umlagerung zum Oxabicyclo[3.2.0]-heptadien.
- Für dieses Oxabicyclo[3.2.0]heptadien konnte erstmals die Claisen-Umlagerung bewiesen werden.

E. Literaturverzeichnis

- 1) E.Vogel, Angew.Chem. 74, 829 (1962)
- 2) A.T.Balaban, Rev.Roum.Chim. 11, 1097 (1966)
- 3) G.Viehe, Angew.Chem. 77, 768 (1965)
P.Garrat und P.Vollhardt, "Aromatizität", Thieme, Stuttgart 1973
- 4) M.D.Newton, J.M.Schulman und M.M.Manus, J.Am.Chem.Soc. 96, 17 (1974)
- 5) Reviews: a) E.E.van Tamelen, S.P.Pappas und K.L.Kirk,
J.Am.Chem.Soc. 93, 6092 (1971)
b) L.T.Scott und M.Jones,Jr., Chem.Rev. 1972, 181
c) E.E.van Tamelen, Angew.Chem. 77, 759 (1965)
d) E.E.van Tamelen, Accounts Chem.Res. 5, 186 (1972)
- 6) E.E.van Tamelen und S.Pappas, J.Am.Chem.Soc. 85, 3297 (1963)
- 7) T.J.Katz, E.J.Wang und N.Acton, J.Am.Chem.Soc. 93, 3782 (1971)
- 8) T.J.Katz und N.Acton, J.Am.Chem.Soc. 95, 2738 (1973)
- 9) R.Breslow und P.Gal, J.Am.Chem.Soc. 81, 4747 (1959)
- 10) R.Breslow in: "Molecular Rearrangements", P.de Mayo, Ed.,
Interscience Publishers, Inc., New York 1963
- 11) R.Breslow, P.Gal, H.W.Chang und L.Altmann, J.Am.Chem.Soc. 87,
5139 (1965)
- 12) G.L.Closs, Advan.Alicycl.Chem., Vol.1, S.53-127, Acad.Press,
Inc., New York 1966
- 13) D.Wendisch in: Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie",
Bd. 4/3 Thieme, Stuttgart 1971
- 14) R.B.Woodward und R.Hoffmann, "Die Erhaltung der Orbitalsymme-
trie", Verlag Chemie, Weinheim 1970
- 15) J.F.M.Oth, Rec.Trav. Chim.Pays-Bas 87, 1185 (1968)
- 16) G.H.Wahl,Jr. und K.Weiss, J.Org.Chem. 35, 3902 (1970)
- 17) W.H.de Wolf, W.Stol, I.J.Landheer und F.Bickelhaupt,
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 90, 405 (1971)
- 18) R.Weiß und C.Schlierf, Angew.Chem. 83, 887 (1971)

- 19) W.Adam und J.C.Chang, Int.J.Chem.Kinet. 1, 487 (1969)
- 20) D.M.Lemal und L.H.Dunlap, Jr., J.Am.Chem.Soc. 94, 6562 (1972)
- 21) N.C.Baird und M.J.S.Dewar, J.Am.Chem.Soc. 91, 352 (1969)
- 22) R.C.Bingham, M.J.S.Dewar und D.H.Lo, J.Am.Chem.Soc. 97, 1294 (1975)
- 23) K.B.Wiberg und R.A.Fenoglio, J.Am.Chem.Soc. 90, 3395 (1968)
- 24) J.D.Cox und G.Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organo-metallic Compounds", Acad.Press, Inc., London 1970
- 25) S.W.Benson, F.R.Cruickshank, D.M.Golden, G.R.Haugen, H.E.O'Neal, A.S.Rodgers, R.Shaw und R.Walsh, Chem.Rev. 1969, 279
- 26) R.B.Turner, P.Goebel, B.J.Mallon, W.von E.Doering, J.F.Coburn, Jr. und M.Pomerantz, J.Am.Chem.Soc. 90, 4315 (1968)
- 27) R.Weiß und H.Kölbl, unveröffentlichte Ergebnisse
- 28) W.Merk und R.Pettit, J.Am.Chem.Soc., 89, 4787 (1967)
- 29) L.A.Paquette, Accounts Chem.Res., 4, 280 (1971)
- 30) R.Breslow, H.Höver und Hai Won Chang, J.Am.Chem.Soc., 84, 3168 (1962)
- 31) R.Weiß und H.Kölbl, J.Am.Chem.Soc., 97, 3224 (1975)
- 32) R.Weiß und S.Andrae, Angew.Chem., 85, 145 (1973)
- 33) V.R.Sandel und H.H.Freedman, J.Am.Chem.Soc., 90, 2059 (1968)
- 34) W.Dilthey und G.Hurtig, Chem.Ber., 67, 2005 (1935)
- 35) K.Dimroth und G.Neubauer, Chem.Ber., 92, 2042 (1959)
- 36) D.M.Stehouwer und D.T.Longone, Tetrahedron Lett. 1969, 5311
- 37) V.S.Abramov und A.F.Pakhomova, J.Gen.Chem.USSR, 24, 1198 (1954)
- 38) R.Weiß und S.Andrae, Angew.Chem., 85, 147 (1973)
- 39) a) L.A.Paquette und G.Zon, J.Am.Chem.Soc. 94, 5097 (1972)
b) G.Zon und L.A.Paquette, J.Am.Chem.Soc., 96, 5478 (1974)
- 40) R.Weiß und S.Andrae, Angew.Chem., 86, 276 (1974)
- 41) R.Gompper und G.Seyboldt, Angew.Chem., 83, 45 (1971)
- 42) B.Eistert und A.Langbein, Liebigs Ann.Chem., 678, 78 (1964)
- 43) P.Yates und J.E.Hyre, J.Org.Chem., 27, 4101 (1962)

- 44) W.H.de Wolf, Dissertation Universität Amsterdam, 1973
- 45) K.B.Wiberg und W.J.Bartley, J.Am.Chem.Soc., 82, 6375 (1960)
- 46) J.H.Leftin und E.Gil-Av, Tetrahedron Lett. 1972, 3367
- 47) R.Breslow, J.Lockhart und A.Small, J.Am.Chem.Soc., 84, 2793 (1962)
- 48) R.D.Chambers, W.K.R.Musgrave und K.C.Srinistava, Chem.Comm., 1971, 264
- 49) R.Weiß und H.P.Kempcke, Tetrahedron Lett. 1974, 155
- 50) R.Weiß und H.P.Kempcke, unveröffentlichte Ergebnisse
- 51) L.A.Paquette und J.S.Ward, Tetrahedron Lett. 1972, 4909
- 52) L.A.Paquette, D.R.James und G.H.Birnberg, J.Am.Chem.Soc., 96, 7454 (1974)
- 53) B.Franzus, W.C.Baird, E.I.Snyder und J.H.Surridge, J.Org.Chem. 32, 2845 (1967)
- 54) J.P.C.M.van Dongen und C.D.M.Beverwijk, J.Organomet.Chem. 51, C 36 (1973)
- 55) L.A.Paquette und L.M.Leichter, J.Am.Chem.Soc., 94, 3653 (1972)
- 56) W.H.de Wolf, I.J.Landheer und F.Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1975, 179
- 57) G.A.Olah, J.S.Staral und G.Liang, J.Am.Chem.Soc., 96, 6233 (1974)
- 58) J.Corey und W.H.Pirkle, Tetrahedron Lett. 1967, 5255
- 59) A.E. van der Hout-Lodder, J.W.de Haan, L.J.M. van de Ven und H.M.Buck, Rec.Trav.Chim. 92, 1040 (1973)
- 60) W.H. de Wolf, J.W.v.Straten und F.Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1972, 3509
- 61) I.J.Landheer, W.H.de Wolf und F.Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1974, 2813
- 62) P.G.Gassman et al., J.Am.Chem.Soc. 94, 7733 - 7756 (1972)
b) L.A.Paquette, S.E.Wilson, R.P.Henzel und G.R.Allen,Jr., J.Am.Chem.Soc., 94, 7761 - 7788 (1972)

- 63) I.J.Landheer, W.H.de Wolf und F.Bickelhaupt,
Tetrahedron Lett. 1975, 349
- 64) L.A.Paquette, S.E.Wilson, G.Zon und J.A.Schwartz, J.Am.Chem.Soc.,
94, 9222 (1972)
- 65) C.J.Attridge und S.J.Maddock, J.Organomet.Chem. 26, C 65 (1971)
- 66) E.E.van Tamelen und D.Carty, J.Am.Chem.Soc., 93, 6162 (1971)
- 67) L.A.Paquette, G.R.Krow, J.M.Bollinger und G.A.Olah, J.Am.Chem.Soc.,
90, 7147 (1968)
- 68) R.Hüttel, P.Tauchner und H.Forkl, Chem.Ber. 105, 1 (1972)
- 69) H.Hogeveen, P.W.Kwant, E.P.Schudde und P.A.Wade, J.Am.Chem.Soc.,
96, 7518 (1974)
- 70) L.A.Paquette, R.J.Haluska, M.R.Short, L.K.Read und Jon Clardy,
J.Am.Chem.Soc., 94, 525 (1972)
- 71) L.A.Paquette, Chem.Comm. 1971, 1076
- 72) J.Wristers, L.Brener und R.Pettit, J.Am.Chem.Soc., 92, 7499 (1970)
- 73) L.A.Paquette, R.S.Beckley und W.B.Farnham, J.Am.Chem.Soc., 97,
1089 (1975)
- 74) R.F.Childs, S.Winstein, J.Am.Chem.Soc., 90, 7146 (1968)
- 75) K.L.Kaiser, R.F.Childs und P.M.Maitlis, J.Am.Chem.Soc. 93, 1270 (1971)
- 76) L.A.Paquette und R.S.Beckley, J.Am.Chem.Soc., 97, 1084 (1975)
- 77) M.T.Reetz, Angew.Chem., 84, 161 (1972)
- 78) L.A.Paquette, J.S.Ward, R.A.Boggs und W.B.Farnham, J.Am.Chem.Soc.,
97, 1101 (1975)
- 79) F.D.Mango, Topics in Current Chemistry 45, 59, Springer,
Berlin-Heidelberg-New York, 1974
- 80) J.M.Lehn und G.Wipff, Chem.Comm., 1973, 747
- 81) C.D.M.Beverwijk, G.J.M.van der Kerk, A.J.Leusink und J.G.Noltes,
Organomet.Chem.Rev., 5, A 215 (1970)

- 82) G.E.Coates, M.L.H.Green und K.Wade, in: "Organometallic Compounds, Vol.II, The Transition Elements", Methuen, London 1968
- 83) G.A.Olah, P.W.Westerman, E.G.Melby und Y.K.Mo, J.Am.Chem.Soc., 96, 3565 (1974)
- 84) S.P.McManus und P.E.Peterson, Tetrahedron Lett., 1975, 2753
- 85) D.R.Gee, J.K.S.Wan, Chem.Comm., 1970, 641
- 86) R.G.Parker, J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc., 92, 743 (1970)
- 87) H.Basch, J.Chem.Phys., 56, 441 (1972)
- 88) S.Nagakura und J.Tanaka, J.Chem.Phys., 22, 563 (1954)
- 89) L.Cassar und J.Halpern, Chem.Comm. 1970, 1082
- 90) T.J.Katz und S.A.Cerefice, J.Am.Chem.Soc., 93, 1049 (1971)
- 91) M.J.S.Dewar, S.Kirschner und H.W.Kollmar, J.Am.Chem.Soc., 96, 5240 (1974)
- 92) M.J.S.Dewar und S.Kirschner, J.Am.Chem.Soc., 97, 2932 (1974)
- 93) van der Lugt, Tetrahedron Lett. 1970, 2281
- 94) E.J.York, W.Dittmar, J.R.Stevenson und R.G.Bergman, J.Am.Chem. Soc., 95, 5680 (1973)
- 95) J.A.Pincock, R.Morchat und D.R.Arnold, J.Am.Chem.Soc., 95, 7536 (1973)
- 96) N.J.Turro und G.B.Schuster und R.G.Bergman, K.J.Shea und J.H.Davis, J.Am.Chem.Soc., 97, 4758 (1975)
- 97) L.A.Paquette, R.A.Boggs und J.S.Ward, J.Am.Chem.Soc., 97, 1118 (1975)
- 98) M.J.S.Dewar und S.Kirschner, Chem.Comm. 1975, 463
- 99) R.Srinivasan, Chem.Comm. 1971, 1041
- 100) R.Hoffmann, G.D.Zeiss und G.W.van Dine, J.Am.Chem.Soc., 90, 1485 (1968)
- 101) R.S.Hutton, M.L.Manion, H.D.Roth und E.Wasserman, J.Am.Chem. Soc., 96, 4680 (1974)

- 102) A.A.Frost und R.G.Pearson, "Kinetics and Mechanism", Wiley, London 1953
- 103) R.Huisgen, in: Houben-Weyl-Müller, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. 3/1, Thieme, Stuttgart 1955
- 104) R.Srinivasan, J.Am.Chem.Soc., 91, 6250 (1969)
- 105) M.A.Battiste, B.Halton und R.H.Grubbs, Chem.Comm. 1967, 907
- 106) R.D.Streeper und P.D.Gardner, Tetrahedron Lett. 1973, 767
- 107) M.J.S.Dewar und L.E.Wade, J.Am.Chem.Soc., 95, 290 (1973)
- 108) R.Curci, V.Lucchini und G.Modena, P.J.Kociensky und J.Ciabattoni, J.Org.Chem. 38, 3149 (1973) u. dort zit.Lit.
- 109) T.Bally und Haselbach, pers.Mitteilung an P.v.R.Schleyer und R.Weiß
- 110) H.E.Simmons und T.Fukunaga, J.Am.Chem.Soc. 89, 5208 (1967)
- 111) H.Dürr, B.Ruge und T.Ehrhardt, Lieb.Ann.Chem. 1973, 214
- 112) M.F.Semmelhack und R.J.DeFranco, Tetrahedron Lett. 1971, 1061
- 113) R.Breslow, T.Eicher, A.Krebs, R.A.Peterson und J.Posner, J.Am.Chem.Soc., 87, 1320 (1965)
- 114) R.D.Bach und C.L.Willis, J.Am.Chem.Soc., 97, 3844 (1975)
- 115) S.F.Nelsen, J.P.Gillespie und P.J.Hintz, Tetrahedron Lett. 1971, 2361
- 116) a) M.Fieser und L.Fieser, "Reagents for Org.Synth.", Vol.II, 258 ff, Wiley, New York 1959
b) T.K.Hall und P.R.Story, J.Am.Chem.Soc., 89, 6759 (1967)
- 117) a) M.F.Semmelhack, R.J.DeFranco, Z.Margolin und J.Stock, J.Am.Chem.Soc., 94, 2116 (1972)
b) M.F.Semmelhack und R.J.DeFranco, J.Am.Chem.Soc., 94, 8838 (1972)
- 118) D.G.Farnum und M.Burr, J.Am.Chem.Soc., 82, 2651 (1960)

- 119) R.Breslow, J.Lockhart und H.W.Chang, J.Am.Chem.Soc. 83, 3168 (1961)
- 120) M.L.Deem, J.Heterocycl.Chem. 5, 285 (1968)
- 121) A.Bruggink und H.Hogeveen, Tetrahedron Lett. 1972, 4961
- 122) H.Prinzbach und P.Vogel, Helv.Chim.Act., 52, 396 (1969)
- 123) B.C.Baumann, M.Rey, J.Markert, H.Prinzbach und A.S.Dreiding, Helv.Chim.Act. 54, 1589 (1971)
- 124) L.A.Paquette und J.H.Barret, J.Am.Chem.Soc., 88, 1718(1966)
- 125) M.Klaus, H.Prinzbach und H.Achenbach, Angew.Chem. 81, 899 (1969)
- 126) J.Meinwald und D.H.Aue, J.Am.Chem.Soc. 88, 2849 (1966)
- 127) T.Mukai und H.Sukawa, Tetrahedron Lett. 1973, 1835
- 128) O.L.Chapman und J.D.Lassila, J.Am.Chem.Soc., 90, 2449 (1968)
- 129) J.E.Baldwin und M.S.Kaplan, J.Am.Chem.Soc., 94, 668 (1972)
- 130) T.Miyashi, M.Nitta und T.Mukai, J.Am.Chem.Soc., 93, 3441 (1971)
- 131) J.E.Baldwin und M.S.Kaplan, J.Am.Chem.Soc., 93, 3969 (1971)
- 132) R.Weiß, C.Schlierf, H.Kölbl, H.-P.Kempcke und S.Andrae, unveröffentlichte Arbeitsvorschrift
- 133) R.Weiß und C.Priesner, unveröffentlichte Ergebnisse

Lebenslauf

Am 27.10.1945 wurde ich in Burgstädt/Sachsen geboren. Meine Eltern sind der kaufmännische Angestellte Friedrich-Wilhelm Andrae und seine Ehefrau Ruth, geb. Berger.

In meinem Geburtsort besuchte ich von 1952 - 1960 die Grundschule und von 1960 - 1961 die erste Klasse der erweiterten Oberschule. Im Sommer 1961 verließen wir die DDR und übersiedelten nach München. In München trat ich in die 6.Klasse der Rupprecht-Oberrealschule ein, an der ich 1965 die Reifeprüfung ablegte. Nach Ableistung meines 18-monatigen Grundwehrdienstes bei der Bundeswehr begann ich im Sommersemester 1967 das Studium der Chemie an der Universität München, legte im April 1969 die Diplom-Vorprüfung und im Mai 1971 den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung ab. Anschließend begann ich unter Anleitung von Dr. Robert Weiß mit meiner Diplomarbeit. Seit deren Abschluß im März 1972 arbeitete ich an meiner Doktorarbeit. Seit dem 1.1.1974 war ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Organische Chemie der Universität München tätig.

